

Transportparameter dünner, geträgerter Kathodenschichten der oxidkeramischen Brennstoffzelle

Christian Wedershoven

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energieforschung (IEF)
Brennstoffzellen (IEF-3)

Transportparameter dünner, geträgerter Kathodenschichten der oxidkeramischen Brennstoffzelle

Christian Wedershoven

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 83

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-666-8

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <<http://dnb.d-nb.de>> abrufbar.

Herausgeber und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
D-52425 Jülich
Telefon (02461) 61-5368 · Telefax (02461) 61-6103
E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
Internet: <http://www.fz-juelich.de/zb>

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2010

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 83

D 82 (Diss., RWTH Aachen, Univ., 2009)

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-666-8

Vollständig frei verfügbar im Internet auf dem Jülicher Open Access Server (JUWEL)
unter <http://www.fz-juelich.de/zb/juwel>

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder
in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder
unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

TRANSPORTPARAMETER DÜNNER, GETRÄGERTER KATHODENSCHICHTEN DER OXIDKERAMISCHEN BRENNSTOFFZELLE (SOFC)

Von Christian Wedershoven

KURZFASSUNG

Ziel dieser Arbeit ist es, die Transporteigenschaften von dünnen Kathodenschichten zu bestimmen, die Teil des Schichtverbundes einer fertigen, anodengestützten oxidkeramischen Brennstoffzelle (SOFC) sind. Die Transporteigenschaften von Anode und Kathode beeinflussen maßgeblich die elektrochemische Leistungsfähigkeit des Brennstoffzellenstacks und stellen daher eine wichtige Größe bei der Auslegung von Brennstoffzellenstacks dar.

Die Bestimmung der Transportparameter der Kathodenschichten einer fertigen SOFC erfordert es, die auf dem gasdichten Elektrolyten aufgebrachte, dünne Kathodenschicht definiert mit Gastransport zu durchsetzen. Diese dünnen Kathodenschichten können nicht als mechanisch stabile Einzelschicht hergestellt werden und sind daher nicht den üblicherweise zur Bestimmung der Transportparameter eingesetzten Diffusions- und Permeationsexperimenten zugänglich. Der Aufbau dieser Experimente – insbesondere des Probenhalters – wurde daher in dieser Arbeit abgeändert.

Als Folge des geänderten Aufbaus ergibt sich eine dreidimensionale Strömungskonfiguration. Gegenüber dem herkömmlichen Aufbau ist die Beschreibung des Gastransports in den Experimenten nicht mehr mit einer analytischen eindimensionalen Lösung möglich. Ein numerisches Lösungsverfahren muss für die Auswertung der Messungen eingesetzt werden. Der neue Aufbau ermöglicht eine ausreichend symmetrische Gasverteilung und erlaubt so die Reduzierung auf eine zweidimensionale Beschreibung des Transports, die den Rechenaufwand bei der Auswertung der Messungen deutlich verringert. Für druckinduzierten Transport konnte ein parametrierter geschlossener Ausdruck des Transports abgeleitet werden. Dieser Ausdruck gleicht bis auf Größen, die die Geometrie der Gasverteilung beschreiben, der analytischen Beschreibung des Transports des üblichen Aufbaus der Messungen. In diesem Fall kann bei der Auswertung auf ein numerisches Verfahren verzichtet werden.

Anhand der Transportparameter von mechanisch stabilen Anodensubstraten, die sowohl im alten als auch im neuen Aufbau vermessen werden können, wurden alter und neuer Aufbau miteinander verglichen. Es wurden Abweichungen der Transportparameter zwischen 4 und 11 % festgestellt.

Anschließend wurden mit dem neuen Aufbau die Transportparameter von Kathodenschichten der Jülicher SOFC bestimmt. Die Dicke der untersuchten Kathodenschichten betrug hierbei 65 – 70 μm . Die Transporteigenschaften wurden mit den Transporteigenschaften von mechanisch stabilen Kathodensubstraten verglichen, die zur Berechnung des Stofftransports in Stacksimulationen dienten. Die Transportraten des Sauerstoffs sind in den originalen Kathodenschichten um einen Faktor 3 bis 6 größer als in den Kathodensubstraten. Die Kenntnis der originalen Transportparameter der Kathodenschichten der SOFC ermöglicht abbildungsgetreuere Berechnungen des Transports und erhöht auf diese Weise die Belastbarkeit von Modellrechnungen von Brennstoffzellenstacks.

TRANSPORT PARAMETERS OF THIN, SUPPORTED CATHODE LAYERS IN SOLID OXIDE FUEL CELLS (SOFCs)

by Christian Wedershoven

ABSTRACT

The aim of this work was to determine the transport properties of thin cathode layers, which are part of the composite layer of a fabricated anode-supported solid oxide fuel cell (SOFC). The transport properties of the anode and cathode have a significant influence on the electrochemical performance of a fuel cell stack and therefore represent an important parameter when designing fuel cell stacks.

In order to determine the transport parameters of the cathode layers in a fabricated SOFC, it is necessary to permeate the thin cathode layer deposited on the gas-tight electrolyte with a defined gas transport. These thin cathode layers cannot be fabricated as mechanically stable single layers and cannot therefore be investigated in the diffusion and permeation experiments usually used to determine transport parameters. The setup of these experiments – particularly the sample holder - was therefore altered in this work.

The result of this altered setup was a three-dimensional flow configuration. Compared to the conventional setup, it was no longer possible to describe the gas transport in the experiments with an analytical one-dimensional solution. A numerical solution process had to be used to evaluate the measurements. The new setup permitted a sufficiently symmetrical gas distribution and thus allowed the description of the transport to be reduced to a two-dimensional description, which significantly reduced the computational effort required to evaluate the measurements. For pressure-induced transport, a parametrized coherent expression of transport could be derived. This expression is equivalent to the analytical description of the transport in conventional measurement setups, with the exception of parameters that describe the geometry of the gas diffusion. In this case, a numerical process is not necessary for the evaluation.

Using the transport parameters of mechanically stable anode substrates, which can be measured both in the old and the new setups, the old and the new setups were compared with each other. Deviations of the transport parameters of between 4 and 11% were determined.

Following this, the transport parameters of the cathode layers in the Jülich SOFC were determined using the new setup. The thickness of the cathode layers investigated was 65-70 μm . The transport properties were compared with the transport properties of mechanically stable cathode substrates, which were used to calculate mass transfer in stack simulations. The transport rates of oxygen in the original cathode layers were 3 to 6 times greater than in the cathode substrates. Information on the original transport parameters of the SOFC cathode layers allows the calculation of a more accurate simulation of the transport, and thus increases the robustness of model calculations of fuel cell stacks.

1	Einleitung	1
2	Stofftransport in porösen Körpern	5
2.1	Stofftransportmechanismen in zylindrischen Poren	5
2.1.1	Diffusiver Transport	6
2.1.2	Viskoser Transport.....	8
2.2	Porenmodell des porösen Körpers	9
2.3	Stofftransportmodelle.....	11
2.3.1	Das Dusty-Gas-Modell.....	12
2.3.1.1	Idee des Modells	12
2.3.1.2	Mathematische Beschreibung	13
2.3.2	Das Mean-Transport-Pore-Modell	14
2.3.2.1	Idee des Modells	14
2.3.2.2	Mathematische Beschreibung	15
2.3.3	Das Binary-Friction-Modell für Gase	17
2.4	Vergleich der Modelle	19
2.4.1	Generelle Unterschiede	19
2.4.1.1	Modellvorstellung	19
2.4.1.2	Mathematische Herleitung	20
2.4.2	Unterschiede bezüglich experimenteller Transportbedingungen	21
2.4.2.1	Isobarer, diffusiver Transport: qualitativ	21
2.4.2.2	Permeation eines einzelnen Gases: qualitativ	22
2.4.2.3	Quantitativer Vergleich der experimentellen Transportbedingungen..	22
3	Experimente zur Charakterisierung poröser Schichten	29
3.1	Diffusionsexperimente	29
3.1.1	Gebräuchliche Varianten	29
3.1.1.1	Aufbau und Messprinzip der Wicke-Kallenbach-Zelle	30
3.1.1.2	Stationäre Wicke-Kallenbach-Zelle	31
3.1.1.3	Dynamische Wicke-Kallenbach-Zelle.....	32
3.1.1.4	Vergleich der Betriebsvarianten	33

3.1.2 Verfahren nach <i>Valus</i> und <i>Schneider</i>	34
3.1.2.1 Messprinzip	34
3.1.2.2 Versuchsaufbau	36
3.1.2.3 Versuchsdurchführung	36
3.1.2.4 Auswertung der Messungen	38
3.2 Permeationsexperimente	39
3.2.1 Gebräuchliche Varianten	39
3.2.1.1 Prinzipieller Aufbau	40
3.2.1.2 Stationäre Permeationsexperimente	40
3.2.1.3 Instationäre Permeationsmessungen	41
3.2.1.4 Vergleich der Betriebsvarianten	41
3.2.2 Verfahren nach <i>Fott</i> und <i>Petrini</i>	41
3.2.2.1 Prinzip des Versuchs	41
3.2.2.2 Versuchsaufbau	42
3.2.2.3 Versuchsdurchführung	43
3.2.2.4 Auswertung der Messungen	44
4 Modifikation des Probenhalteraufbaus	49
4.1 Idee der Modifikation	49
4.2 Probenhalter	50
4.2.1 Aufbau des Probenhalters	50
4.2.2 Verwendete Dichtungen	52
4.2.3 Einfluss von Auflagelänge und Schichtdicke auf die Transportparameter	53
4.3 Bestimmung der Modellgeometrie	54
4.3.1 Bestimmung der Auflagelänge der Dichtung	55
4.3.1.1 Ergebnisse	55
4.3.1.2 Versuchsaufbau	56
4.3.1.3 Auswertung der Aufnahmen	57
4.3.2 Bestimmung der Schichtdicken	59
4.4 Untersuchung der Kathodenschicht auf Verformung	59

5 Numerische Berechnung des Stofftransports	63
5.1 Die Software FEMLAB®	63
5.2 Validierung des Lösungsverfahrens	64
5.3 Vereinfachte Beschreibung des Transports im Probenhalter.....	65
5.3.1 Vereinfachte Beschreibung der Probenhaltergeometrie	65
5.3.2 Unterschiedliche Merkmale hinsichtlich der Beschreibung von diffusivem und permeativem Transport.....	67
5.3.3 Abbildungsfehler	69
5.3.3.1 Abbildungsfehler mit Berücksichtigung der Freiräume	70
5.3.3.2 Abbildungsfehler ohne Berücksichtigung der Freiräume.....	71
5.4 Berechnung des permeativen Transports	72
5.4.1 Vernachlässigung der Freiräume des Probenhalters.....	72
5.4.2 Transport ohne Berücksichtigung der Freiräume.....	73
5.4.3 Permeabilitätskoeffizient eines mittleren Drucks.....	74
5.4.4 Parametrisierte Darstellung des permeativen Transports	77
5.4.4.1 Parametrierter Ausdruck	77
5.4.4.2 Adaption des Widerstandsanteils $^{1D}R_F$	79
5.5 Berechnung des diffusiven Transports	83
5.5.1 Transport ohne Berücksichtigung der Freiräume.....	84
5.5.1.1 Transportkoeffizient ohne Ortsabhängigkeit des Molenbruchs	84
5.5.1.2 Parametrisierte Darstellung des diffusiven Transports	86
5.5.2 Transport mit Berücksichtigung der Freiräume	86
6 Bewertung und Einsatz des modifizierten Verfahrens.....	89
6.1 Probenherstellung	89
6.1.1 Anodensubstrate.....	89
6.1.2 SOFC Testzellen mit Kathodenschicht	90
6.2 Durchführung und Auswertung der Messungen.....	91
6.2.1 Präparation des Probenhalteraufbaus	91
6.2.2 Durchführung der Messung	92
6.2.3 Auswertung der Messungen	92
6.2.4 Fehlerbetrachtung.....	93

6.3 Bewertung des neuen Probenhalteraufbaus	94
6.3.1 Vergleich von altem und neuem Probenhalter	94
6.3.1.1 Ergebnisse	94
6.3.1.2 Bewertung	95
6.3.2 Reproduzierbarkeit	96
6.4 Charakterisierung von Kathodenschichten	97
6.4.1 Bestimmung der Transportparameter als Modellparameter	97
6.4.1.1 Ergebnisse	98
6.4.1.2 Bewertung	99
6.4.2 Einfluss der Sintertemperatur auf die Transportparameter	100
6.4.2.1 Ergebnisse	100
6.4.2.2 Bewertung	104
 7 Zusammenfassung	 107
 8 Literaturverzeichnis	 111
 9 Nomenklatur	 117
 10 Anhang	 121
10.1 Stofftransport in porösen Körpern	121
10.1.1 Oberflächen- und konfigurable Diffusion	121
10.1.2 Harte-Molekül-Durchmesser	121
10.1.3 Berechnungskonstanten des binären Diffusionskoeffizienten	121
10.1.4 Berechnung der Viskosität der Gasgemische	121
10.1.5 Berechnungskonstanten der dynamischen Viskosität	122
10.2 Experimente zur Charakterisierung poröser Schichten	122
10.2.1 Bestimmung der Spüldauern	122
10.2.2 Bestimmung des Volumenstroms bei Start der Messung	123
10.2.3 Auswertung Permeationsmessung	124

10.3 Modifikation des Probenhalteraufbaus.....	125
10.3.1 Bemaßungen Probenhalter.....	125
10.3.2 Stauchungskurven der Dichtungen.....	127
10.3.3 Verzerrung der Aufnahmen der Dichtungen	127
10.4 Numerische Berechnung des Transports.....	128
10.4.1 Verifizierung des numerischen Lösungsverfahrens	128
10.4.2 Berechnung des Diskretisierungsfehlers	129
10.4.3 Diffusion: Vernachlässigung Freiraum.....	130
10.4.4 Abbildungsfehler.....	131
10.4.5 Ermittlung des Parameterraums der Transportparameter	132
10.4.6 Koeffizienten Druckverlust Probenhalter	134
10.5 Bewertung und Einsatz des modifizierten Verfahrens	134
10.5.1 Querschleife von Anodensubstraten.....	134
10.5.2 Standardkathodenschichten: Ergebnisse Einzelmessungen	135
10.5.3 Variation der Sintertemperatur: Ergebnisse Einzelmessungen.....	135

1 Einleitung

Motivation

Die Verbesserung der elektrochemischen Leistungsfähigkeit von Brennstoffzellen stellt neben der Senkung von Herstellungskosten und der Erhöhung der Lebensdauer ein wichtiges Ziel in der Zellenentwicklung dar. Eingesetzte Materialien, Mischungsverhältnis der Materialien, Korngrößenverteilung, Herstellungsprozess und Zellenaufbau stellen diesbezüglich zu manipulierende Größen dar, z.B. [1][2]. Sie müssen in Bezug auf die Elektroden der Zelle so gewählt sein, dass diese zum Beispiel hohe elektronische Leitfähigkeit und katalytische Aktivität, mechanische und chemische Stabilität sowie eine geeignete Porosität aufweisen. Die Porosität der Elektroden muss eine gleichmäßige Verteilung der Reaktanden ermöglichen und einen geringen Transportwiderstand darstellen. Aus diesem Grund ist die Ermittlung der Transporteigenschaften der Brennstoffzellenelektroden ein Verfahren unter anderen, um den iterativen Entwicklungsprozess der Zellen zu begleiten.

Der Aufbau von Zelle und Brennstoffzellenstack ist ein Aufgabenfeld, in dem Modellrechnungen den Prozess der Festlegung von Auslegungsgrößen unterstützen können, z.B. [3][4][5]. Die Aussagefähigkeit dieser Modellrechnungen wird durch die Wahl und die Abbildungstreue der berücksichtigten Prozesse bestimmt. Die Abbildungstreue der erfassten Prozesse wiederum ist unter anderem durch die Güte der in die Rechnung einfließenden Modellparameter beeinflusst. Aufgrund der unregelmäßigen mikroporösen Struktur der Elektroden sind theoretisch berechnete Transportparameter oder Transportparameter, die mit Hilfe einfacher zu messender Größen wie zum Beispiel Porositäten oder Porenradienverteilungen bestimmt werden, unzuverlässig. Aus diesem Grund werden Modellparameter des Transports vorzugsweise anhand solcher Experimente gewonnen, welche die im realen Betrieb der Zelle stattfindenden Transportprozesse generieren. In dieser Arbeit werden hierzu Diffusions- und Permeationsmessungen eingesetzt.

Ein Arbeitsfeld der Entwicklung von Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFC) am Institut für Energieforschung 3 ist die Charakterisierung der elektrochemischen Leistungsfähigkeit von Brennstoffzellen. Ein Teil dieser Charakterisierung wird anhand von Zellen mit kleineren Abmessungen durchgeführt, mit denen neue Zellvarianten in Bezug auf eingesetzte Materialien, Mischungsverhältnisse, Korngrößenverteilung, Herstellungsverfahren und Betriebsparameter getestet werden, z.B. [6].

Die Erfassung des Transportverhaltens der beteiligten porösen Schichten hat als ergänzende Charakterisierungsmethode den Vorteil, dass sie ein zerstörungsfreies Verfahren ist und einen betriebsrelevanten Prozess erfasst. So kann die gleiche Zelle vor und nach dem elektrochemischen Test vermessen werden und auf diese Weise Änderungen des Gefüges festgestellt werden. Änderungen in der chemischen Leistungsfähigkeit, welche über die Dauer des Betriebs entstehen können, können dann mit Änderungen der Transporteigenschaften der Elektroden in Beziehung gesetzt werden.

Die Vermessung der Kathodenschichten ist aufgrund ihrer Realisation als sehr dünne, geträgerte Schicht mit den herkömmlichen Probenhaltern der Diffusions- und Permeationsexperimente nicht möglich. Eine Modifikation des Probenhalteraufbaus ist aus diesem Grund erstrebenswert.

1 Einleitung

Modellrechnungen von Brennstoffzellenstacks und von hoch aufgelösten Teilbereichen eines Stacks dienen am Institut für Energieforschung 3 neben dem Testen von Zellen und Stacks als unterstützende Maßnahme zur Verbesserung des Designs von Zellen und Stacks. Die Modellparameter zur Beschreibung des Transports in der Kathodenschicht müssen bisher anhand mechanisch stabiler Kathodensubstrate ermittelt werden. Aus den Substraten können Probenkörper gewonnen werden, die den Einsatz eines herkömmlichen Probenhalteraufbaus erlauben.

Die gleichen mikroporösen Eigenschaften in den Kathodensubstraten darzustellen, wie sie in den dünnen geträgerten Kathodenschichten der SOFC vorhanden sind, erscheint aufgrund unterschiedlicher Pulverzusammensetzungen, unterschiedlicher Dicken Größenordnung und der eingeforderten mechanischen Stabilität der Substrate kritisch. Die Berechnung der Sauerstoffverteilung in einer SOFC unter Verwendung der Transportparameter von Kathodensubstraten als Modellparameter ergab eine Verarmung an Sauerstoff unterhalb der Stege der Bipolaren Platte [7, p.90].

Um die Belastbarkeit von Modellrechnungen zu erhöhen, schien es daher auch im Bereich der Modellierung erstrebenswert, den Probenhalteraufbau zu modifizieren, um Messungen an den original Kathodenschichten der SOFC als Bestandteil des Schichtverbundes einer einsatzbereiten Zelle durchführen zu können.

Der Einsatz fertiger Zellen in den Messaufbau erfordert eine Änderung des Strömungsverlaufs durch die zu vermessende, poröse Schicht. Das wesentliche Merkmal dieses veränderten Strömungsverlaufs ist schematisch in Abbildung 1-1 dargestellt.

Auf der linken Seite ist ein mechanisch stabiles Pellet aus Anodensubstrat gezeigt. Dieses kann seitlich gefasst und in einen Probenhalter eingebracht werden. Ein geradliniges Durchströmen der Probengase entlang der Verbindung von oberer und unterer Oberfläche der Probe ist möglich.

Dieser Strömungsverlauf ist bei fertigen Zellen der SOFC nicht möglich. Aufgrund des gasdichten Elektrolyten bietet sich die Möglichkeit, das Gas mittels eines Flachdichtungs-rings, der auf die Kathodenschicht gedrückt wird, auf einen Pfad durch die Kathodenschicht unterhalb des Dichtungs-rings zu zwingen. Weiterhin ermöglicht der Einsatz des Dichtungs-rings kurze Pfade durch die dünne Kathodenschicht, welche die Realisierung hinreichend großer Gasströme in der Messung erlauben.

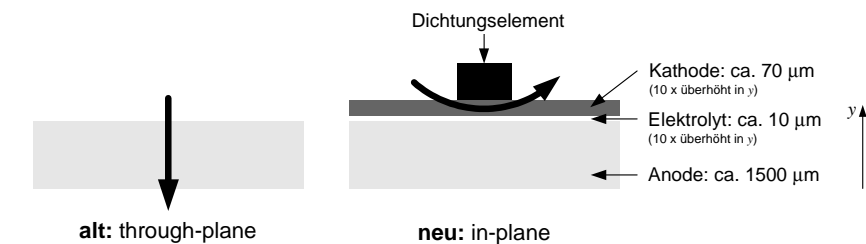


Abbildung 1-1: Alte und neue Strömungskonfiguration der Diffusions- und Permeationsmessungen

Die Güte von Stofftransportmodellen spiegelt sich in ihrer Fähigkeit wider, Transport auch unter Bedingungen realitätsnah abzubilden, die jenseits der besonders einfachen Transport-

bedingungen der Experimente liegen, anhand derer sie gewonnen wurden. Die ermittelten Transportparameter reflektieren diese Eigenschaft der Modelle in der Ausprägung ihrer generellen Gültigkeit.

Dieses Merkmal der Transportparameter unterscheidet ihre Verwendung als ergänzende Charakterisierungsmethode in den elektrochemischen Leistungstests einerseits und als Modellparameter in Brennstoffzellensimulationen andererseits. In der Verwendung als ergänzende Charakterisierungsmethode besitzen die Transportparameter bereits als der Mikrostruktur zugeordnete Vergleichsgröße einen Wert. Tendenzielle Änderungen ihrer Größe, die an Zellen ermittelt werden, in denen zum Beispiel die Korngrößenverteilung der Elektrodenpulver oder Parameter im Herstellungsprozess verändert wurden, können relevante Informationen liefern. Modellrechnungen hingegen bilden Transportprozesse ab, die in der Regel jenseits der Transportbedingungen in den Diffusions- und Permeationsexperimenten liegen. Modellvalidierungen sind daher notwendig.

Aufbau der Arbeit

Die angeführten Transportparameter werden in Stofftransportmodellen definiert. Die Transportparameter sind aus diesem Grund von dem gewählten Modell abhängig. Drei zurzeit vorhandene Stofftransportmodelle werden in Kapitel 2 in Abschnitt 2.3 vorgestellt. In Abschnitt 2.4 werden die Modelle qualitativ und quantitativ in Bezug auf die Transportbedingungen der Diffusions- und Permeationsexperimente verglichen. Aus diesem Grund werden zuvor in den Abschnitten 2.1 und 2.2 den Transportmodellen zugrunde liegende, allgemeine Transportmechanismen vorgestellt und die Darstellung von Transport in den porösen Gefügen mit Hilfe eines Parallelporenmodells erläutert.

Die Ermittlung der Transportparameter wird in dieser Arbeit in Diffusions- und Permeationsmessungen durchgeführt. Diese Experimente sind in Kapitel 3 in den Abschnitten 3.1 und 3.2 aufgeführt. Nach einer Darstellung gebräuchlicher Varianten wird das jeweils eingesetzte Verfahren näher erläutert. Bei der Erläuterung der eingesetzten Verfahren wird auf diejenigen Aspekte in den Versuchen eingegangen, die sich aufgrund des modifizierten Probenhalteraufbaus von der herkömmlichen Probengeometrie unterscheiden.

In Kapitel 4 wird der modifizierte Probenhalteraufbau vorgestellt. Die Idee der Modifikation des Probenhalters wird in Abschnitt 4.1 begründet und erläutert. Der neue Aufbau des Probenhalters wird in Abschnitt 4.2 beschrieben. Der Dichtungsring bestimmt den Strömungsverlauf durch die Kathodenschicht und ist somit Teil der bei der Auswertung der Experimente abzubildenden Geometrie.

Aus diesem Grund muss die Auflagefläche des Dichtungsring auf der Kathodenoberfläche sowie dessen Verformungsverhalten bekannt sein. Diese Aspekte sind in Abschnitt 4.3 dargestellt. Bei ersten Messungen mit O-Ringen als Dichtungselement zeigte sich, dass sich die Dichtung teilweise in die Kathodenschicht eingedrückt und somit die zu charakterisierende Mikrostruktur der Kathodenschicht verändert hatte. Nach der Messung wurden daher die Oberflächen der Kathodenschichten mit einem Schichtdickenmesser auf Verformung untersucht. Diese Arbeiten sind in Abschnitt 4.4 aufgeführt.

Aufgrund des neuen, nicht geradlinigen Strömungsverlaufs kann der Transport in der Kathodenschicht und im Probenhalter nicht mehr eindimensional beschrieben und damit analytisch

berechnet werden. Eine numerische Berechnung des Transports ist erforderlich. Diese ist in Kapitel 5 dargestellt. Die eingesetzte Software und die Validierung des numerischen Verfahrens sind in den Abschnitten 5.1 und 5.2 aufgeführt.

Die Identifikation der Transportparameter stellt ein Minimierungsproblem dar und erfordert die wiederholte Berechnung des Transports. Eine schnelle Berechnung des Transports ist daher erstrebenswert. Aus diesem Grund wurde zunächst mit einem zweidimensionalen, zylindersymmetrischen Modell des Probenhalteraufbaus gerechnet. Dieses Modell stellt gegenüber dem nicht vollständig zylindersymmetrischen Aufbau des Probenhalters eine vereinfachte Abbildung der Geometrie dar. Dieses vereinfachte Modell ist in Abschnitt 5.3.1 erläutert, Abbildungsfehler der Vereinfachung werden in Abschnitt 5.3.3 angegeben.

Des Weiteren ergab sich teilweise die Möglichkeit, die Berechnung des Transports zu parametrieren. Die Auswertung der Messungen kann in diesem Fall ohne numerisches Verfahren und somit ohne spezialisierte Software vorgenommen werden. Die Möglichkeit, den Transport zu parametrieren, hängt von der Kenntnis der Randbedingungen innerhalb des Probenhalteraufbaus ab. Dieser Zusammenhang ist in Abschnitt 5.3.2 erläutert. In den Abschnitten 5.4 und 5.5 ist darauf aufbauend die Berechnung des permeativen und diffusiven Transports dargestellt.

Die Änderungen an dem Probenhalteraufbau und die vereinfachte Berechnung des Stofftransports werden in Kapitel 6 bewertet. Hierzu werden die Transportparameter an Anodensubstraten bestimmt, die sowohl im alten als auch im neuen Probenhalteraufbau vermessen werden können.

Weiterhin werden die Transportparameter von Kathodenschichten bestimmt und im Sinne von Modellparametern interpretiert. Die diffusiven und permeativen Transportwiderstände, die sich mit diesen Parametern unter den Betriebsbedingungen einer SOFC ergeben, werden für die Komponente Sauerstoff berechnet. Die Transportwiderstände können dann mit denjenigen Transportwiderständen verglichen werden, die sich bei gleichen Bedingungen jedoch bei der Verwendung von Transportparametern ergeben, die an mechanisch stabilen Kathodensubstraten bestimmt wurden.

In einem qualitativen Vergleich werden die Transportparameter von Kathodenschichten mit Bruchflächen- und Schliffbildaufnahmen verglichen. Die Transportparameter werden an Kathodenschichten bestimmt, deren Sintertemperatur variiert wurde. Veränderungen der Transportparameter werden in Abhängigkeit der Sintertemperatur mit Veränderungen im Gefüge der Kathodenschichten, die den Bruchflächen- und Schliffbildaufnahmen entnommen werden können, in Beziehung gesetzt.

2 Stofftransport in porösen Körpern

Die Beschreibung des Stofftransports in den porösen Elektroden der SOFC ist die Grundlage, um anhand von Modellrechnungen verlässliche Aussagen über die elektrochemischen Prozesse und somit der elektrochemischen Leistungsfähigkeit der Zelle zu gewinnen. Der Stofftransport in solchen porösen Schichten wird mit Hilfe von Stofftransportmodellen beschrieben.

Diese Stofftransportmodelle bedienen sich verschiedener Herangehensweisen zur Entwicklung der Bestimmungsgleichungen des Gastransports, basieren jedoch auf denselben, grundlegenden Transportmechanismen. Eine anschauliche und gebräuchliche Herangehensweise zur Beschreibung von Stofftransport in porösen Körpern ist es, zunächst einen Ausdruck für diese grundlegenden Transportmechanismen an einer Pore zu entwickeln und anschließend den porösen Körper als eine Ansammlung von Poren darzustellen.

Aus diesem Grund werden in Abschnitt 2.1 zunächst die grundlegenden Transportprozesse anhand einer zylindrischen Pore vorgestellt. Anschließend wird in Abschnitt 2.2 die Betrachtung eines porösen Körpers als eine Ansammlung von zylindrischen Poren erläutert. Die charakteristischen Größen zur Beschreibung eines porösen Körpers hinsichtlich seines Transportverhaltens werden eingeführt.

Aufbauend auf den Abschnitten 2.1 und 2.2 werden in Abschnitt 2.3 drei zur Zeit vorhandene Transportmodelle vorgestellt und verglichen. Diese Modelle sind das Dusty-Gas-Modell, das Mean-Transport-Pore-Modell und das Binary-Friction-Modell.

2.1 Stofftransportmechanismen in zylindrischen Poren

Stofftransport in den Poren eines porösen Körpers kann in die Mechanismen Knudsen-Diffusion, molekulare Diffusion und viskoser Transport eingeteilt werden [8, pp. 6-17]. Sie werden nachfolgend für eine zylindrische Pore aufgeführt. Darüber hinaus können Oberflächendiffusion und konfigurable Diffusion als weitere Transportmechanismen auftreten [9, p. 6]. Letztere können aufgrund der verwendeten Gase und der auftretenden Porenradien bei den in dieser Arbeit untersuchten Transportprozessen vernachlässigt werden. Die Vernachlässigung von Oberflächendiffusion und konfigurabler Diffusion ist in Anhang 10.1.1 begründet.

Welche der drei Transportmechanismen auftreten können, hängt von dem Verhältnis der mittleren freien Weglänge λ der Gasteilchen und dem Porenradius r ab. Dieses Verhältnis bestimmt, ob Teilchen-Teilchen-Stöße oder Teilchen-Wand-Stöße wahrscheinlicher sind und wird durch die Knudsen-Zahl Kn beschrieben:

$$Kn = \frac{\lambda}{2r}, \text{ mit} \quad (2-1)$$

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n} \quad (2-2)$$

Die Berechnungsvorschrift der mittleren freien Weglänge λ (Gl. (2-2)) folgt aus der kinetischen Gastheorie [10, p. 10]. d ist der Harte-Kugel-Durchmesser und n die Teilchendichte der Gasteilchen. Die Harte-Kugel-Durchmesser d für die bei den experimentellen Arbeiten verwendeten Gase sind in Anhang 10.1.2 aufgeführt.

Die Abgrenzung zwischen Knudsen-Diffusion einerseits und molekularer Diffusion und viskosem Fluss andererseits wird anhand der Knudsen-Zahl $Kn = 1$ festgelegt [11, pp. 10-12]. Die mittlere freie Weglänge zwischen zwei Teilchenstößen entspricht für $Kn = 1$ dem Porendurchmesser. Für Knudsen-Zahlen $Kn \ll 1$ sind Teilchen-Teilchen-Stöße am wahrscheinlichsten. Es liegt reine molekulare Diffusion beziehungsweise viskoser Fluss vor. Für Knudsen-Zahlen $Kn \gg 1$ sind Teilchen-Wand-Stöße am wahrscheinlichsten. Es liegt reine Knudsen-Diffusion vor. Der Transportbereich, der zwischen diesen beiden Bereichen angesiedelt ist, wird als Übergangsbereich bezeichnet. In diesem Bereich können alle drei Mechanismen in zu berücksichtigender Weise zum Transport beitragen. Knudsen-Zahlen, welche diesen Übergangsbereich festlegen, können von $0,01 < Kn < 10$ gefunden werden [12][13, p.11].

In Abschnitt 2.4.2.3 werden Knudsen-Zahlen anhand des Transportwiderstands, welcher einer Gaskomponente zugeschrieben werden kann, dem Übergangsbereich zugeordnet. Der Übergangsbereich wird hierzu durch einen Beitrag einer der drei Transportmechanismen zum Gesamttransportwiderstand zwischen 10 % und 90 % festgelegt. Die Zuordnung erfolgt unter Verwendung der in Abschnitt 2.3 aufgeführten Modelle und für Gase, Temperatur und Druck, welche in den experimentellen Arbeiten verwendet und eingestellt werden. Letztere werden in den Abschnitten 3.1.2 und 3.2.2 vorgestellt. Es folgen Knudsen-Zahlen für den Übergangsbereich von $0,008 < Kn < 10$.

2.1.1 Diffusiver Transport

Diffusiver Transport ist der Ausgleich von Konzentrationsunterschieden unterschiedlicher Gaskomponenten innerhalb eines Gasgemisches aufgrund molekularer Bewegungen der Teilchen [14, p. 227].

Molekulare Diffusion

Für Knudsen-Zahlen $Kn \ll 1$ liegt reine molekulare Diffusion vor. Sie wird mit den Stefan-Maxwell-Gleichungen beschrieben [8, p. 13]:

$$\frac{\partial p_i}{\partial x} = -RT \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{y_j N_i^{Diff} - y_i N_j^{Diff}}{D_{ij}} = - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{p_i y_i y_j (v_i - v_j)}{D_{ij}} \quad (2-3)$$

p_i ist der Partialdruck der Komponente i , p , der Gesamtdruck des Gemisches und D_{ij} der binäre Diffusionskoeffizient der Komponenten i und j . y_i und y_j sind die Molenbrüche, N_i^{Diff} und N_j^{Diff} die molaren Flusssdichten und v_i und v_j die mittleren molekularen Geschwindigkeiten der Komponenten i und j .

Die Apostrophe kennzeichnet die molare Flussdichte $N_i'^{Diff}$ als mittlere molare Flussdichte der Pore und nicht des porösen Körpers. R ist die allgemeine Gaskonstante und T die Temperatur des Gases.

Die Stefan-Maxwell-Gleichung (2-3) beschreibt die molare Flussdichte $N_i'^{Diff}$ der Komponente i in Abhängigkeit aller anderen molaren Flussdichten $N_j'^{Diff}$ und Molenbrüche y_j der Komponenten j . Anhand des rechten Ausdrucks der Gleichung (2-3) können die Stefan-Maxwell-Gleichungen erläutert werden [8, pp. 12-13]. Dieser kann als der Impulsübertrag des Teilchens i , pro Volumen, an die Komponenten j betrachtet werden. Der Impulsübertrag ist zum einen proportional größer, je höher die Molenbrüche der Komponenten i und j sind, zum anderen proportional größer, je größer die Geschwindigkeitsdifferenz ($v_i - v_j$) zwischen den Komponenten i und j ist. Der gesamte Impulsübertrag ergibt sich durch Aufsummieren der Impulsüberträge der Komponente i mit den übrigen Komponenten j .

Für die nachfolgende Beschreibung der Stofftransportmodelle wird der mittlere Ausdruck der Gleichung (2-3) benutzt. Er stellt den Impulsübertrag in Form der molaren Flüsse $N_i'^{Diff}$ und $N_j'^{Diff}$ der beteiligten Komponenten dar.

In den Stefan-Maxwell-Gleichungen tritt aufgrund der alleinigen Wechselwirkung der Gasteilchen untereinander keine Größe auf, die den porösen Körper charakterisiert. Für binäre Gemische geht die Stefan-Maxwell-Gleichung für den Fall großer Verdünnung einer Komponente in das Ficksche Gesetz über.

Die Stefan-Maxwell-Gleichungen können anhand einer Impulsbetrachtung hergeleitet werden [15, p. 52]. Sie wurden erstmals von *Maxwell* anhand von Überlegungen zur kinetischen Gastheorie für binäre Gemische vorgeschlagen. *Stefan* erweiterte diese Gleichungen dann auf ein n -komponentiges Gemisch. Die Arbeiten von *Maxell* und *Stefan* führten zur Namensgebung.

Der in den Stefan-Maxwell-Gleichungen auftretende molekulare Diffusionskoeffizient D_{ij} wird in dieser Arbeit mit einem semiempirischen Ansatz nach [16, p. 32] berechnet:

$$D_{ij} = \frac{1}{p_t} \left[AT^s \left(\ln \frac{0}{kT} \right)^2 e^{-s/t} e^{-s'/t'} \right] \quad (2-4)$$

p_t ist der Druck, T die Temperatur des Gasgemisches und k die Boltzmann Konstante. A , s , ϕ_0 , S und S' sind empirische Konstanten. Die Konstanten sind in Anhang 10.1.3 aufgeführt.

Knudsen-Diffusion

Für Knudsen-Zahlen $Kn \gg 1$ liegt reine Knudsen-Diffusion vor. Die molare Flussdichte lautet [8, p. 9]:

$$N_i'^{Diff} = -\frac{1}{RT} D_i^K \frac{\partial p_i}{\partial x}, \text{ mit} \quad (2-5)$$

$$D_i^K = r \frac{2}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (2-6)$$

N_i^{Diff} ist die molare Flussdichte, D_i^K der Knudsen-Diffusionskoeffizient, p_i der Partialdruck und M_i die molare Masse der Komponenten i . R ist die allgemeine Gaskonstante, T die Temperatur des Gases und r ist der Radius der Pore.

Die molare Flussdichte N_i^{Diff} der Komponente i ist aufgrund der alleinigen Wechselwirkung der Komponente i mit der Wand unabhängig von den Eigenschaften anderer Teilchen j des Gemisches. Die Ausdrücke (2-5) und (2-6) können anhand von Überlegungen zum Impulsübertrag von Teilchen an die Wände einer Pore mit Hilfe der kinetischen Gastheorie gewonnen werden. Dabei wird angenommen, dass die Porenwände als ein diffuser Reflektor fungieren [8, p. 9]. Diese Annahme berücksichtigt die Rauigkeit der Wand; die Teilchen werden aus makroskopischer Sicht für einen isotropen Körper unabhängig vom Einfallswinkel in alle Richtungen gleich zurückgestreut [11, p. 9].

Die Ableitung einer Flussbeziehung für den Transport von Gasen für Knudsen-Zahlen $Kn \gg 1$ aufgrund von Überlegungen zum Impulstransport geht auf Knudsen¹ zurück.

Der Knudsen-Diffusionskoeffizient D_i^K wird in Abschnitt 2.4 als Produkt aus Porenradius r und reduziertem Knudsen-Diffusionskoeffizient D_i^{*K} geschrieben. Die unterschiedlichen r -Abhängigkeiten der verschiedenen Transportprozesse sind dann besser ersichtlich.

$$D_i^K = r \cdot D_i^{*K} \quad \text{mit} \quad D_i^{*K} := \frac{2}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (2-7)$$

2.1.2 Viskoser Transport

Viskoser Stofftransport bezeichnet den Transport eines Gasgemischs als Kontinuum für Knudsen-Zahlen $Kn \ll 1$ unter einem Gradienten des Gesamtdrucks. Das Gemisch haftet an den Wänden der Pore. Dissipativer Impulsaustausch innerhalb des Gemischs führt zu den viskosen Eigenschaften des Fluids. Als Folge von Haftbedingung, aufgeprägtem Druck und Viskosität des Gemischs bildet sich eine Strömung mit Schichten unterschiedlicher Geschwindigkeiten aus.

Die Bestimmungsgleichung für den viskosen Transport eines Gasgemisches in einer zylindrischen Pore ist das Hagen-Poiseuillesche-Gesetz für laminare Strömungen [8, p. 14]:

$$N_G^{Visk} = - \frac{1}{RT} \frac{r^2 p_i}{8\eta_G} \frac{dp_i}{dx} \quad (2-8)$$

¹ Knudsen M., Annalen der Physik, 28, 75, p. 999, 1909

N_G^{Visk} ist die molare Flussdichte, η_G die dynamische Viskosität des Gasgemischs, r der Porendurchmesser und p_t der Druck des Gasgemischs.

Der Fluss einer einzelnen Gaskomponente i des Gemischs ist durch den Anteil ihres Molenbruches y_i bestimmt [8, p. 15].

$$N_i^{Visk} = -y_i \frac{1}{RT} \frac{r^2 p_t}{8 \eta_G} \frac{dp_t}{dx} \quad (2-9)$$

Im Zusammenhang mit Gastransport in porösen Schichten werden die Gleichungen (2-8) und (2-9) häufiger in der Form der Darcy-Gleichung geschrieben² [17, p. 42]:

$$N_G^{Visk} = \frac{1}{RT} B^* \frac{p_t}{\eta_G} \frac{dp_t}{dx}, \text{ mit } B^* = \frac{r^2}{8} \text{ (zylindrische Pore)} \quad (2-10)$$

$$N_i^{Visk} = y_i \frac{1}{RT} B^* \frac{p_t}{\eta_G} \frac{dp_t}{dx} \quad (2-11)$$

B^* ist die Permeabilität des durchströmten Volumens. Die Permeabilität ist ein empirisch zu bestimmender Parameter und kann somit auch die nicht ideal zylindersymmetrische Porenstruktur eines porösen Körpers abbilden. Für den Fall einer einzelnen, ideal zylindersymmetrischen Pore entspricht die Permeabilität B^* formal dem Quotienten $r^2/8$. Transport aufgrund eines Gesamtdruckgradienten p_t der Gase wird im Zusammenhang mit porösen Körpern auch als Permeation bezeichnet. Unter dem Begriff Permeation wird dann auch nicht-viskoser Transport für Knudsen-Zahlen $Kn \ll 1$ gefasst.

Die in den Gleichungen (2-8) bis (2-11) auftretende Mischungsviskosität η_G wird nach der Wilke-Gleichung berechnet [18, p.27]. Aufgrund des langen Ausdrucks ist sie in Anhang 10.1.4 aufgeführt. Die in ihr auftretenden Viskositäten η_i der einzelnen Gase i werden nach [18, p. 26] berechnet:

$$\eta_i = 2.6693 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{\sqrt{M_i T}}{\sigma^2 \Omega} \quad (2-12)$$

Die Werte des charakteristischen Moleküldurchmessers σ und die Berechnungsvorschrift des Kollisionsintegrals Ω nach *Neufeld* sind in Anhang 10.1.5 aufgeführt.

2.2 Porenmodell des porösen Körpers

Ein Porenmodell hat die Aufgabe, Flussbeziehungen, welche anhand einer Pore hergeleitet werden, auf eine Flussbeziehung für den gesamten porösen Körper hochzuskalieren. In die-

² Die Gleichungen (2-10) und (2-11) sind eine Sonderform der ursprünglichen Darcy-Gleichung, welche den Transport von Grundwasser durch poröse Filterschüttungen beschreibt (H. Darcy, *Les Fontaines Publiques de la Ville de Dijon*, Victor Dalmont, Paris, 1856). Sie ist übertragbar auf den stationären Transport von Gasen [19, pp. 78-81].

ser Arbeit sind die Flussbeziehungen der Pore die in Abschnitt 2.1 aufgezeigten diffusiven und viskosen molaren Flüsse N_i' , welche die mittleren Flussdichten einer zylindrischen Pore beschreiben. Diese molaren Flüsse N_i' sind mit der mittleren Flussdichte N_i des porösen Körpers zu verknüpfen. Hierbei muss der Einfluss der Festkörperstruktur auf den Transport berücksichtigt werden.

Das in dieser Arbeit verwendete Mean-Transport-Pore-Modell stellt eine Modifikation eines Parallelporenmodells dar. Ein Parallelporenmodell stellt den porösen Körper als eine Ansammlung von parallel ausgerichteten, zylindrischen Poren dar, welche einen gewundenen Verlauf aufweisen können [9, p. 153ff]. Die linke Darstellung in Abbildung 2-1 zeigt schematisch das Parallelporenmodell. Es enthält neben dem Porenradius r , welcher in Abschnitt 2.1 als Modellparameter vorausgesetzt wurde, die Porosität ε_{Tr} und die Tortuosität τ als weitere Modellparameter zur Charakterisierung des porösen Körpers hinsichtlich seines Transportverhaltens.

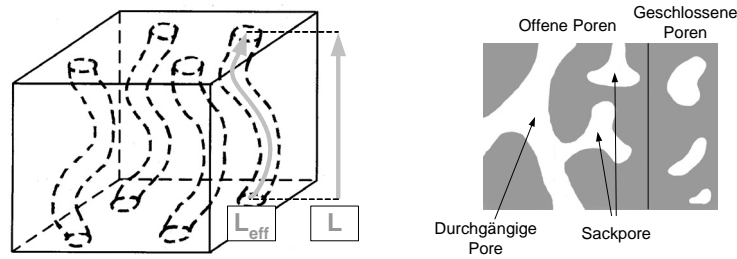


Abbildung 2-1: Parallelporenmodell (links): Darstellung eines porösen Körpers als ein Bündel parallel ausgerichteter, gewundener Poren nach [9, p. 153]. Porentypen (rechts).

Das Modell einer zylindrischen Pore hat im Idealfall die Funktion, die realen, das heißt theoretisch messbaren, Prozesse zu beschreiben. Der Porenradius r hat hierbei zwei Funktionen. Zum einen bestimmt er für ein vorgegebenes Gasgemisch, charakterisiert durch Gasart, Druck und Temperatur, in welchem Regime der Transport stattfindet und somit welche Anteile die einzelnen in Abschnitt 2.1 aufgeführten Mechanismen zum gesamten Transport beitragen. Zum anderen bestimmt er für den Fall von Knudsen-Diffusion (Gl. (2-5)) und viskosem Fluss (Gl. (2-8)) darüber hinaus die Größe der mittleren molaren Flussdichte $N_i'(r)$.

Die Porosität der Transportporen ε_{Tr} und die Tortuosität τ verknüpfen die mittlere molare Flussdichte $N_i'(r)$ in der zylindrischen Pore mit der mittleren molaren Flussdichte des porösen Körpers N_i :

$$N_i = \frac{\varepsilon_{Tr}}{\tau} N_i'(r) \quad (2-13)$$

Die Größe N_i ist die über die gesamte Oberfläche des porösen Körpers gemittelte Flussdichte und stellt keine real zu messende Größe dar. Für den Transport stehen nur die offen zugänglichen Poren zur Verfügung. Diese sind in der linken Hälfte der rechten Darstellung in Abbildung 2-1 gezeigt. Die zugehörige Porosität ist ε_{offen} . Die offene Porosität ε_{offen} setzt sich aus durchgängigen Poren und Sackporen ε_{sack} zusammen. Im stationären Fall tragen die

Sackporen nicht zum Transport bei. Die gesamte Porosität ε_{tot} ist die Summe aus geschlossenen und offen zugängigen Poren.

In Gleichung (2-13) wird vorausgesetzt, dass der poröse Körper isotrop ist. In diesem Fall entspricht die mittlere offene Querschnittsfläche einer beliebigen Ebene des porösen Körpers seiner Porosität ε_{Tr} [20, p. 33]. Aus diesem Grund können die molaren Flussdichten des porösen Körpers N_i und der zylindrischen Pore linear durch die Porosität verknüpft werden.

Die Tortuosität τ berücksichtigt, dass die Poren nicht geradlinig zur mittleren Transportrichtung verlaufen, sondern einen gewundenen Verlauf aufweisen können. Das Gas legt tatsächlich den effektiven Weg L_{eff} zurück und nicht die Länge L des porösen Körpers in mittlerer Flussrichtung. Die Tortuosität wird in der Literatur sowohl mit $\tau = L_{\text{eff}}/L$ als auch mit $\tau = (L_{\text{eff}}/L)^2$ angegeben [9, p. 157]. *Eppstein* fordert aufgrund von Überlegungen zur Verweilzeit der Gase in den Poren die quadratische Form der Definition der Tortuosität [21].

Die Veranschaulichung des Parallelporenmodells in Abbildung 2-1 stellt kein Modell des realen Gefüges des porösen Körpers da, welches als isotrop vorausgesetzt wurde. Sie ist als eine Veranschaulichung der nicht geradlinigen Pfade der Gase durch den porösen Körper für eine vorgegebene mittlere Transportrichtung zu verstehen.

Die Porosität ist Messungen direkt zugänglich, die Tortuosität hingegen nicht. Die Tortuosität kann mithilfe von Porenmodellen berechnet werden. Es ergeben sich je nach Modell zum Beispiel Werte von 2 - 3 [20, p. 35]. Für verlässliche Vorhersagen des Transports muss die Tortuosität τ aber experimentell bestimmt werden. Ein Überblick über gemessene Werte der Tortuosität ist in [20, pp. 38-39] gegeben. Die Idee der Modellierung des porösen Körpers als eine Ansammlung von Poren geht auf *Wheeler* zurück [22].

2.3 Stofftransportmodelle

In der Literatur können drei bekannte Modelle gefunden werden, um den Gastransport in porösen Körpern zu beschreiben [23][9, p. 5]: Das Dusty-Gas-Modell (DGM), das Mean-Transport-Pore-Model (MTPM) und das Binary-Friction-Modell für Gase (BFM).

Das DGM wurde ab 1961 maßgeblich von *Mason* und *Malinauskas* entwickelt und stellt das älteste Modell dar [17]. Das DGM fasst den porösen Körper als eine Ansammlung fixierter, großer Gasmoleküle auf. Die dem DGM zugrundeliegende Idee, den Einfluss eines porösen Körpers auf ein Gasgemisch in Form einer zusätzlichen schweren Gaskomponente zu berücksichtigen, geht auf *Maxwell* zurück.

Das MTPM hingegen stellt den porösen Körper als ein Bündel von parallel ausgerichteten, gewundenen Poren dar [24][25][26]. *Schneider* veröffentlicht 1978 die dem MTPM zugrundeliegende mathematische Beschreibung des Transports multikomponenter Gemische unter Gradienten von Gemischzusammensetzung und Gesamtdruck anhand von Überlegungen an einer zylindrischen Pore [27][28]. Sowohl das DGM als auch das MTPM setzen voraus, dass diffusiver und viskoser Fluss additiv beschrieben werden können.

Die Annahme der Additivität von diffusivem und viskosem Fluss wird von *Kerkhof* kritisiert [29, p. 322-327]. Er stellt 1997 das BFM für Gase vor. Das BFM für Gase setzt diese Annahme nicht voraus. Es wird zur Berechnung des Transports in porösen Medien angewandt

[30, p. 3154-3155]. Ein Paralleleporenmodell wird dabei zur Beschreibung des porösen Körpers benutzt. Der Zusatz BFM "für Gase" begründet sich in der Unterscheidung zu dem ebenfalls vorgestellten BFM "für Flüssigkeiten" [29, p. 327-329].

Das DGM, das MTPM und das BFM werden in den folgenden drei Abschnitten eingehender dargestellt. Die Ideen hinter der Herleitung der drei Modelle werden erläutert und die konstituierenden Gleichungen der Modelle aufgeführt.

Anschließend werden die Modelle in Abschnitt 2.4 verglichen. Der Vergleich wird zum einen hinsichtlich der generellen Unterschiede zwischen den Modelle durchgeführt. Zum anderen werden die Modelle bezogen auf die besonderen Transportsituationen im Diffusions- und Permeationsexperiment gegenübergestellt.

Die Beschreibung des Transports in den Kathodenschichten der SOFC wird in dieser Arbeit mit dem MTPM durchgeführt. Bereits entwickelte Modelle zur Abbildung des Transports und der chemischen Prozesse in den porösen Mikrostrukturen der SOFC, welche in der Arbeitsgruppe für Modellierung am Institut für Energieforschung 3 des Forschungszentrums Jülich entwickelt wurden, basieren hinsichtlich des Transportsverhalten auf dem MTPM [7, p.66]. Die Auswertung der Diffusions- und Permeationsexperimente dient der Gewinnung der Transportparameter der beteiligten porösen Schichten, welche die Grundlage für die Mikromodellierung der SOFC darstellen.

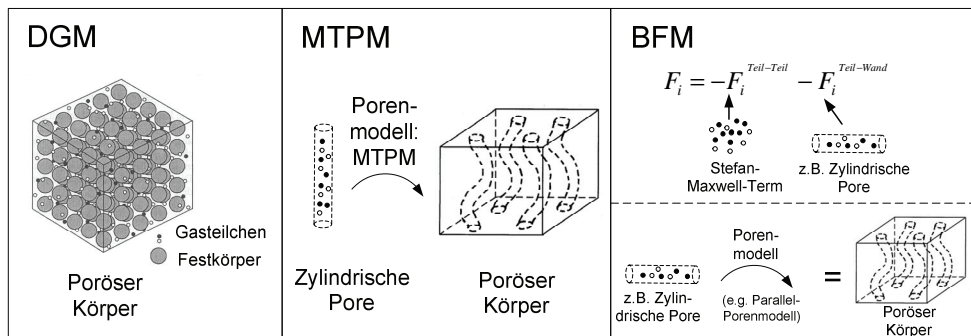


Abbildung 2-2: Schematische Darstellung des Dusty-Gas-Modells (DGM) [9, p. 5] (links), des Mean Transport Pore Models (MTPM) (mittig) und des Binary-Friction-Modells für Gase (BFM) (rechts). Letzteres entsprechend Interpretation und Anwendungsbeispiel aus [30, p. 3142, 3155].

2.3.1 Das Dusty-Gas-Modell

2.3.1.1 Idee des Modells

Der Einfluss des porösen Körpers auf den Transport wird in dem DGM in Form einer zusätzlichen, großen Gaskomponente berücksichtigt, deren Größe variiert werden kann. Ein Bild der Modellvorstellung des DGM ist auf der linken Seite von Abbildung 2-2 dargestellt. Die zusätzliche Gaskomponente wird dem eigentlich zu beschreibenden Gasgemisch in der mathematischen Beschreibung formal hinzugefügt und ist hierin gleichförmig über das übrige Gasgemisch verteilt. Äußere Kräfte bewirken, dass diese zusätzliche Komponente im Raum

fixiert ist und somit Festkörpereigenschaft erhält [8, p. 18]. Der poröse Körper wird als Matrix einer Gaskomponente von großer Masse abgebildet.

Das DGM stellt eine Näherungslösung der Boltzmann-Gleichung dar, welche Transportprozesse auf der Basis der kinetischen Gastheorie grundlegend beschreibt. Durch Variation der Proportionen der 'Dust'-Moleküle gegenüber den restlichen, das reale Gasgemisch darstellenden Teilchen, kann das DGM sowohl Situationen mit überwiegend Molekül-Molekül-Stößen als auch Situationen mit überwiegend Molekül-Wand-Stößen abbilden. Das Modell ist daher in der Lage, eine Verknüpfung des Knudsen-Mechanismus und der molekularen Diffusion zu liefern [8, p. 19]. Nachteilig ist, dass in der Lösung der Boltzmann-Gleichung bei der Ableitung des DGM kein Term dem viskosen Fluss des Gemisches zugeordnet werden kann. Er muss daher nachträglich der gewonnenen Näherungslösung hinzugefügt werden. Dieser Schritt setzt die Additivität von diffusivem und viskosen Fluss voraus.

Drei Transportkoeffizienten werden bei der Entwicklung des DGM identifiziert. Sie charakterisieren den Transport in der porösen Struktur und müssen experimentell bestimmt werden [8, p. 24]. Die Transportkoeffizienten werden nachfolgend aufgeführt. Eine geometrische Interpretation dieser Transportkoeffizienten ist aufgrund der Modellierung des porösen Körpers als eine weitere Gaskomponente nicht unmittelbar möglich. Durch Vergleich der Transportkoeffizienten mit zum Beispiel denjenigen des MTPM oder des BFM können diese geometrisch interpretiert werden. Dieser Vergleich ist in Abschnitt 2.4 aufgeführt.

2.3.1.2 Mathematische Beschreibung

Die grundlegende Annahme des DGM ist, dass sich der Transport einer Komponente i additiv in einen diffusiven Fluss N_i^{Diff} und einen viskosen Fluss N_i^{Visk} einteilen lässt [17, p. 25]:

$$N_i = N_i^{Diff} + N_i^{Visk} \quad (2-14)$$

Diese additive Betrachtung impliziert, dass diffusiver und viskoser Transport wechselwirkungsfrei beschrieben werden können. Eine Rechtfertigung für diese Additivität wird von *Mason* gegeben [31]. Es wird angegeben, dass zum einen die dem viskosen und dem diffusiven Fluss zuzuordnenden Terme in der Chapman-Enskog-Näherung erster Ordnung unabhängig voneinander sind. Es wird weiter angegeben, dass diffusiver und viskoser Fluss bei der Berücksichtigung von Termen zweiter Ordnung koppeln, jedoch wird angeführt, dass diese Kopplungsterme für den Bereich von experimentellem Interesse zu vernachlässigen sind.

Diffusiver Transport

Aus der Näherungslösung der Boltzmann-Gleichung folgt für den diffusiven Transport für isotherme Prozesse und ohne äußere Kräfte [8, p. 23]:

$$\frac{1}{RT} \frac{\partial p_i}{\partial x} = -\frac{N_i^{Diff}}{D_i^{eff}} - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{y_j N_i^{Diff} - y_i N_j^{Diff}}{D_{ij}^{eff}} \quad (2-15)$$

Der erste Term auf der rechten Seite der Gleichung (2-15) beschreibt den diffusiven Transport aufgrund des Knudsen-Mechanismus, wie er in den Gleichungen (2-5) und (2-6) auf den Seiten 7 und 8 beschrieben ist. Der zweite Term auf der rechten Seite ist der Stefan-Maxwell-Term, welcher in Gleichung (2-3) auf Seite 6 beschrieben ist. Die Größen D_i^{eff} und D_{ij}^{eff} werden als effektive Diffusionskoeffizienten identifiziert, welche der Knudsen- beziehungsweise der molekularen Diffusion zugeschrieben werden.

Gleichung (2-15) stellt eine additive Verknüpfung der Impulsüberträge durch Knudsen-Transport, Gleichung (2-5), und molekularer Diffusion, Gleichung (2-3), dar. Aufgrund des Gradienten des Partialdrucks p_i , welcher auf der linken Seite der Gleichung (2-15) auftritt, werden sowohl Gradienten der molaren Brüche y_i als auch Gradienten des gesamten Drucks p_t als treibende Kraft für den diffusiven Transport betrachtet.

Viskoser Transport

In dem DGM wird der viskose Transport mit Hilfe der Darcy-Gleichung beschrieben. Diese wurde in den Gleichungen (2-10) und (2-11) auf Seite 9 aufgeführt. Für den Fluss einer Komponente i lautet diese:

$$N_i^{Visk} = -y_i \frac{B^* p_t}{RT\eta_G} \nabla p_t \quad (2-16)$$

Kombinierter Transport

Unter Zuhilfenahme von Gleichung (2-14), welche diffusiven und viskosen Fluss verknüpft, lassen sich die Gleichungen des diffusiven (2-15) und viskosen Transports (2-16) in einen Ausdruck für den kombinierten Stofftransport des DGM mittels algebraischer Umformungen überführen:

$$\sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{y_j N_i - y_i N_j}{D_{ij}^{eff}} + \frac{N_i}{D_i^{eff}} = -c_t \frac{\partial y_i}{\partial x} - \beta_i y_i \frac{\partial c_t}{\partial x}, \text{ mit} \quad (2-17)$$

$$\beta_i = \frac{B^* p_t}{\eta} \frac{1}{D_i^{eff}} + 1 \quad (2-18)$$

c_t ist die totale molare Konzentration des Gemisches. Die Idee der Modellierung eines porösen Körpers als 'Dusty Gas' wurde erstmalig von *Maxwell* formuliert [8, p.18].

2.3.2 Das Mean-Transport-Pore-Modell

2.3.2.1 Idee des Modells

Eine anschauliche Vorgehensweise zur Beschreibung von Gastransport in einem porösen Körper liefert das MTPM. Die Vorgehensweise ist symbolisch in der Mitte in Abbildung 2-2 dargestellt. Die poröse Struktur wird hier, wie in Abschnitt 2.2 dargestellt, als eine Ansammlung von zylindrischen Poren aufgefasst. Ein mathematischer Ausdruck für die beteiligten Stofftransportprozesse kann somit anhand einer zylindrischen Pore, aufbauend auf den

in Abschnitt 2.1 vorgestellten Transportmechanismen, entwickelt werden. Der gewonnene Ausdruck für den Transport wird auf die Gesamtheit des porösen Körpers durch die Wahl des nun erläuterten MTPM-Porenmodells übertragen. Das Porenmodell entspricht im Wesentlichen dem in Abschnitt 2.2 dargestellten Parallelporenmodell.

Das MTPM nimmt an, dass der Gasfluss in weiten Transportporen des porösen Körpers stattfindet. Diese Transportporen werden als ein Bündel paralleler, zylindrischer Poren mit einem mittleren Radius $\langle r \rangle$ dargestellt. Aufgrund einer Porenradienverteilung können der quadrierte mittlere Porenradius $\langle r^2 \rangle$ und der Mittelwert des Quadrats des Porenradius $\langle r^2 \rangle$ verschieden sein. Aus diesem Grund wird abweichend zu Abschnitt 2.2 der Mittelwert des Quadrats des Porenradius $\langle r^2 \rangle$ als zweiter Modellparameter eingeführt. Es kann somit $\langle r \rangle \neq \sqrt{\langle r^2 \rangle}$ sein. Porosität ε_{Tr} und Tortuosität τ der Transportporen werden nur als Quotient betrachtet. Dieser wird als $\psi := \varepsilon_{Tr} / \tau$ eingeführt.

Die Wahl einer Pore zur Entwicklung eines mathematischen Modells berücksichtigt direkt nachvollziehbar die charakteristische Eigenschaft der Molekül-Wand-Wechselwirkung eines porösen Körpers. Weiter fließen aufgrund der Wahl eines Porenmodells unmittelbar geometrisch interpretierbare Größen in das Modell ein. Diese Größen müssen experimentell ermittelt werden.

Bei der Entwicklung des MTPM stellt sich nachteilig die Aufgabe, separate Ausdrücke von Flussbeziehungen, denen unterschiedliche Transportmechanismen zu Grunde liegen, miteinander zu verknüpfen. Diese Verknüpfung der Ausdrücke von Knudsen-Diffusion und molekularer Diffusion einerseits und von diffusiven und permeativen Flüssen andererseits ist nachfolgend aufgeführt.

2.3.2.2 Mathematische Beschreibung

Grundlegende Annahme des MTPM ist es, dass sich der Transport einer Komponente i additiv in einen durch den Gradienten der Molenbrüche y_i erzeugten diffusiven Fluss N_i^{Diff} und in einen durch den Gradienten des Gesamtdrucks p_i verursachten permeativen Fluss N_i^{Perm} einteilen lässt [26, p. 92]:

$$N_i = N_i^{Diff} + N_i^{Perm} \quad (2-19)$$

Analog zu der Betrachtung des DGM in Abschnitt 2.3.1 wird hier die Additivität von diffusivem und viskosem Fluss vorausgesetzt und aus diesem Grund auf die Arbeiten in [31] verwiesen. Der viskose Fluss ist in der permeativen Flussdichte N_i^{Perm} enthalten.

Diffusiver Transport

Zur Beschreibung des diffusiven Transports wird die mathematische Beschreibung für den isobaren Fall des Übergangsbereich nach *Rothfeld* [32] gewählt [26, p. 93]. Für die Komponente i lautet diese:

$$c_T \frac{\partial y_i}{\partial x} = -\frac{N_i^{Diff}}{\psi D_i^K} - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{y_j N_i^{Diff} - y_i N_j^{Diff}}{\psi D_{ij}} \quad (2-20)$$

Gleichung (2-20) folgt, wenn man die Impulsüberträge pro Volumen der Komponente i , das ist für den Fall der Knudsen-Diffusion der Impulsübertrag an die Wand, Gleichung (2-5) auf Seite 7, und für den Fall der molekularen Diffusion der Impulsübertrag an die übrigen Komponenten j , Gleichung (2-3) auf Seite 6, additiv betrachtet. Diese Argumentation ist aber nicht zwingend [8, p. 16]. Gleichung (2-20) stellt, in einem Widerstandsbild gesprochen, eine Reihenschaltung der Widerstände von molekularer und Knudsen-Diffusion dar, in welcher der größere Widerstand den Gesamtwiderstand dominiert. Eine Rechtfertigung für die additive Betrachtung der diffusiven Impulsüberträge liefert das Dusty-Gas-Model, welches in Abschnitt 2.3.1 beschrieben wurde.

Permeativer Transport

Die Bestimmungsgleichungen für den permeativen Stofftransport lauten für eine Komponente i eines Gemisches in Form der Darcy-Gleichung [26, p. 93]:

$$N_i^{Perm} = -\frac{1}{RT} y_i B_i \frac{dp_t}{dx}, \text{ mit} \quad (2-21)$$

$$B_i = \psi D_i^K \phi_i + \psi \omega v_i D_i^K (1 - \phi_i) + \frac{\psi <r^2> p_t}{8\eta_G}, \text{ und} \quad (2-22)$$

$$v_i = \sqrt{\frac{M_i}{\sum_{j=1..n} y_j M_j}} \text{ und } \phi_i^{-1} \equiv 1 + K n_i^{-1} \quad (2-23)$$

B_i ist der Permeabilitätskoeffizient und v_i ist die relative molekulare Masse der Komponente i . ω ist ein numerischer Faktor, der von der Herleitung des Permeabilitätskoeffizienten abhängt. Er wird als Slip-Faktor bezeichnet, und beträgt in der Herleitung nach *Weber* $\omega = \pi/4$ beziehungsweise in der Herleitung nach *Kanki* und *Iuchi* $\omega = 3\pi/16$ [33]. M_i ist die molare Masse der Komponente i beziehungsweise j . η_G ist die Viskosität des Gasgemisches. Die Gleichungen (2-21) und (2-22) sind für den Knudsen-, den Übergangs-, und den Bulk-Bereich gültig [26, p. 93].

Der Permeabilitätskoeffizient B_i enthält im Gegensatz zu der Permeabilität B^* neben den Transportparametern $<r>$, $<r^2>$ und ψ auch den Gesamtdruck p_T und die Mischungsviskosität η_G . Er ist somit nicht unabhängig von den verwendeten Gasen und eingestellten Drücken des Experiments.

Die Größe ϕ_i kann als der Anteil der Teilchen betrachtet werden, welcher Knudsen-Verhalten zeigt. Entsprechend gleicht $(1 - \phi_i)$ dem Anteil der Teilchen, welcher ein dem Kontinuum zuzuordnendes Verhalten zeigt [33]. Der erste Term von Gleichung (2-22) repräsentiert den Anteil der Gasteilchen mit Knudsen-Verhalten. Der zweite Term repräsentiert den Anteil des viskosen Flusses, für den die Haftbedingung an den Poren nicht gilt. Der dritte Term be-

schreibt den Transport der Gasteilchen als viskoses Kontinuum, für welches die Haftbedingung an den Porenwänden gilt. Er entspricht dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz.

In Übereinstimmung mit [28] und [34] wird im weiteren Verlauf aus Gründen der einfacheren Berechenbarkeit die Slip-Konstante ω zu Eins gesetzt. Der Slip-Anteil des viskosen Flusses wird vernachlässigt. Eine genauere Abschätzung dieser Vereinfachung steht zurzeit aus. Die Permeabilität kann dann geschrieben werden als:

$$B_i = \psi \langle r \rangle D_i^{*K} \frac{v_i + Kn}{1 + Kn} + \frac{\psi \langle r^2 \rangle p_i}{8\eta_G} \quad (2-24)$$

Der Knudsen-Diffusionskoeffizient D_i^K wurde gemäß Gleichung (2-7) durch $\langle r \rangle D_i^{*K}$ ausgedrückt. Für eine Gaskomponente ist die relative molekulare Masse $v_i \equiv 1$. Gleichung (2-24) lautet dann:

$$B_i = \psi \langle r \rangle D_i^{*K} + \frac{\psi \langle r^2 \rangle p_i}{8\eta_i} \quad (2-25)$$

Kombinierter Transport

Unter Zuhilfenahme von Gleichung (2-19), die diffusive und permeative Flüsse verknüpft, lassen sich die Gleichungen des diffusiven (2-20) und permeativen Transports (2-21) und (2-22) in das vollständige MTPM des kombinierten Transports durch algebraische Umformungen überführen:

$$\sum_{j=1}^n \frac{y_j N_i - y_i N_j}{\psi D_{ij}} + \frac{N_i}{\psi D_i^K} = -c_i \frac{\partial y_i}{\partial x} - \beta_i y_i \frac{\partial c_T}{\partial x}, \text{ mit} \quad (2-26)$$

$$\beta_i = \frac{B_i}{\psi D_i^K} + \sum_{j=1}^n \frac{y_j (B_i - B_j)}{\psi D_{ij}} \quad (2-27)$$

2.3.3 Das Binary-Friction-Modell für Gase

Das BFM für Gase wird für eine Pore anhand einer Modifikation der Lightfoot-Gleichung abgeleitet [29, p. 333-335]. Eine physikalische Interpretation des BFM lautet, dass sich die Kraft F_i , welche eine Komponente i pro Volumen während des Transports erfährt, aus Kräften $F^{Teil-Teil}$ aufgrund von Reibung der Teilchen untereinander und aus Reibungskräften $F^{Teil-Wand}$, die durch Wechselwirkung der Teilchen mit den Porenwänden entstehen, zusammensetzt [30, p. 3142]. Diese Annahme ist in Gleichung (2-28) und rechts in Abbildung 2-2 dargestellt. Die Kraft $F^{Teil-Teil}$ aufgrund der Reibung der Teilchen untereinander wird mit Hilfe der Stefan-Maxwell-Gleichung (2-3) beschrieben³. Die Kraft $F^{Teil-Wand}$ aufgrund der Reibung der Teilchen

³ Es wird angenommen, dass den Stefan-Maxwell-Gleichungen generell ein von der Knudsennummer Kn abhängiger Faktor ϕ_{ij} zugefügt werden muss. Dieser wird aber aufgrund von Vergleichen mit experimentellen Daten in guter Näherung zu $\phi_{ij}=1$ identifiziert [30, p. 3142].

mit den Porenwänden wird durch den Wand-Reibungskoeffizient $(f_{im})^{BFM}$ charakterisiert (Gl. (2-29)).

$$F_i = \frac{\partial p_i}{\partial x} = -F^{Teil-Teil} - F^{Teil-Wand}$$

$$= -\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{RT}{D_{ij}} (x_j N_i' - x_i N_j') - (f_{im})^{BFM} RT N_i', \text{ mit} \quad (2-28)$$

$$(f_{im})^{BFM} = \left(0,89 \cdot D_i^K + \frac{K_p}{\kappa_i} \right)^{-1} \text{ und} \quad (2-29)$$

$$\kappa_i = \frac{\eta_i}{p \sum_j y_j \xi_{ij}} \text{ und } \zeta_{ij} = \frac{\left(1 + (\eta_i / \eta_j)^{1/2} \cdot (M_j / M_i)^{1/4} \right)^2}{\left(8(1 + M_i / M_j) \right)^{1/2}} \quad (2-30)$$

Es wird angenommen, dass die Gleichungen (2-28) und insbesondere (2-29) so gewählt werden müssen, dass für den Fall eines puren Gases die Beschreibung des Transports ebenfalls in die bekannten Gleichungen für den permeativen Transport eines puren Gases übergeht. Dies sind die Gleichungen (2-5) und (2-8) aus Abschnitt 2.1, welche die Grenzfälle von reinem Knudsen-Transport und reinem viskosem Transport enthalten:

$(f_{im})^{BFM}$ ist der Wand-Reibungskoeffizient und K_p die Permeabilität des geometrischen Raums, in dem der Transport stattfindet. κ_i ist die 'fraktionale' Viskosität der Komponente i und ζ_{ij} die 'partielle' Viskosität, die für den Fall eines puren Gases in die dynamische Viskosität η_i der Komponente i übergeht. Die Permeabilität K_p nimmt für den Fall einer zylindrigen Pore den Wert $K_p = r^2/8$ an [30, p. 3138]. Der Faktor 0,89 vor dem Knudsen-Diffusionskoeffizienten D_i^K ergibt sich aus der Behandlung des Slip-Flows [30, p. 3134]. Zur Beschreibung des Slip-Flows wird auf einen Ansatz nach Maxwell zurückgegriffen. Der Wert 0,89 folgt durch Anpassen an Messdaten von *Knudsen*.

Die Form der Gleichungen (2-28) - (2-30) des BFM wird durch die Transportgleichung eines binären Gasgemischs bestätigt, welche als eine neue Lösung der Boltzmanngleichung für eine zylindrische Kapillare hergeleitet werden kann und somit auf einer fundierten theoretischen Basis fußt. [30, p. 3135-3142]. Quantitativ weichen die Werte des Wand-Reibungskoeffizient $(f_{im})^{BFM}$ des BFM nur wenige Prozent von den Werten des entsprechenden Wand-Reibungskoeffizienten der fundamentalen Lösung ab [30, p. 3143]. Das BFM setzt keine Additivität von diffusivem und viskosem Fluss voraus.

Das BFM wird zur Beschreibung des Transports in porösen Medien eingesetzt [30, p. 3154-3155]. Der Einfluss der porösen Struktur auf den Transport wird analog zu dem Parallelporenmodell in Abschnitt 2.2, Gl. (2-13), durch Multiplikation der Flussdichten N_i' mit einem Quotienten aus Porosität und Tortuosität berücksichtigt. Die Tortuosität wird mit Bezug auf [21] in der quadratischen Form angegeben. Es folgt $\psi = \varepsilon_{Tr} / \tau^2$. Das BFM besitzt dann zwei experimentell zu bestimmende Parameter. Den Porenradius r und den Quotienten ψ aus Porosität ε_{Tr} und Tortuosität τ^2 der Transportporen. Es wird im weiteren Verlauf der

Arbeit nur der Quotient ψ aus Porosität und Tortuosität betrachtet und daher nicht weiter zwischen quadratischer und linearer Form in der Tortuosität unterschieden.

Für einen Vergleich des BFM mit dem DGM und dem MTPM wird die Bestimmungsgleichung (2-28) des BFM mit den Gradienten der Molenbrüche y_i und der Gesamtkonzentration c_t für den Transport in einem porösen Körper geschrieben:

$$-\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{(y_j N_i - y_i N_j)}{\psi D_{ij}} - (f_{im})^{BFM} N_i = c_t \frac{\partial y_i}{\partial x} + y_i \frac{\partial c_t}{\partial x}, \text{ mit} \quad (2-31)$$

$$(f_{im})^{BFM} = \psi^{-1} \left(0,89 \cdot D_i^K + \frac{r^2}{8 \kappa_i} \right)^{-1} \text{ und } \kappa_i = \frac{\xi_i}{y_i p} \quad (2-32)$$

2.4 Vergleich der Modelle

Die in Abschnitt 2.3 aufgeführten Transportmodelle DGM, MTPM und BFM werden verglichen und ihre Unterschiede benannt. Die Transportmodelle werden zum einen in Abschnitt 2.4.1 hinsichtlich ihrer generellen Unterschiede gegenübergestellt. Zum anderen werden sie in Abschnitt 2.4.2 bezogen auf die speziellen, einfachen Transportbedingungen der Diffusions- und Permeationsexperimente verglichen.

Generelle Unterschiede existieren naturgemäß zwischen den verschiedenen, grundlegenden Annahmen der drei Modelle. Bezogen auf die Transportbedingungen der Experimente beschränken sich die Unterschiede jedoch auf solche zwischen dem BFM einerseits und dem DGM und dem MTPM andererseits. Für die Transportsituationen beider Experimente unterscheidet sich der Anteil des Knudsen-Transport des BFM gegenüber denjenigen von DGM und MTPM in dem Knudsen-Diffusionskoeffizient D_i^K um den Faktor 0,89.

Darüber hinaus existiert ein qualitativer Unterschied in den Gleichungen des diffusiven Transport zwischen BFM und denjenigen von MTPM und DGM. In den Gleichungen des BFM existiert ein Term, welcher zum diffusiven Transport beiträgt, der von den viskosen Eigenschaften der Gase abhängt. Dieser Term kann jedoch gegenüber dem zu ihm konkurrierenden Term des Knudsen-Transports für die in dieser Arbeit untersuchten Transportbedingungen vernachlässigt werden.

2.4.1 Generelle Unterschiede

Die Transportmodelle DGM, MTPM und BFM unterscheiden sich in der Modellvorstellung des porösen Körpers und den Annahmen bei der mathematischen Beschreibung der Transportmechanismen. Bezogen auf diese beiden Merkmale sind nachfolgend die Unterschiede zwischen den Modellen zusammengefasst.

2.4.1.1 Modellvorstellung

Die Modellvorstellung des 'Dusty Gas' ähnelt der Form nach am ehesten einem porösen Körper, der aus kugelförmigen Partikeln besteht. Bei der geometrischen Interpretation der

Transportparameter können jedoch Schwierigkeiten entstehen. So nimmt zum Beispiel das Volumen der 'Dust'-Partikel nur einen sehr kleinen Teil des gesamten Volumens des porösen Körper ein; die Größe der Porosität hat damit in dem DGM kein Analogon [8, p. 19]. Die für eine realistische Abbildung des Festkörpers erforderliche Verbundenheit der 'Dust'-Partikel zu einer Festkörpermatrix erscheint in diesem Fall fragwürdig. Das Modell einer Pore ist nicht in dem DGM enthalten. Das DGM ist eine abstrakte Darstellung eines porösen Körpers.

Das MTPM hingegen baut auf der Darstellung des porösen Körpers als einem Bündel von parallel ausgerichteten, zylindrischen Poren auf und enthält somit die geometrischen Größen von Porenradius r , Porosität ε_{Tr} und Tortuosität τ . Die Beschreibung des Zusammenwirkens der einzelnen Transportmechanismen wird vorher anhand einer Pore entwickelt. Die Modellvorstellung des MTPM, ebenso wie die des BFM, ist kein Abbild des realen Gefüges. Die in den Modelle enthaltenen Parameter von Porenradius r , Porosität ε_{Tr} und Tortuosität τ haben dennoch einen Bezug zum realen Gefüge.

Das BFM wird ebenfalls anhand einer Pore abgeleitet. Der Schwerpunkt der Arbeiten von *Kerkhoff* hinsichtlich des Transports in porösen Medien ist die grundlegende, theoretische Beschreibung des Transports multikomponenter Fluide. Das Hochskalieren des Transports, welches zunächst innerhalb einer einfachen geometrischen Anordnung wie der einer Pore oder eines flachen Kanals beschrieben wurde, wird beispielhaft mit Hilfe des Parallelporenmodells bewerkstelligt. Das BFM enthält dann ebenfalls die geometrischen Größen Porenradius r , Porosität ε_{Tr} und Tortuosität τ .

2.4.1.2 Mathematische Herleitung

Mason und *Malinauskas* leiten das DGM aus der Boltzmann-Gleichung ab. Sie können in der abgeleiteten Lösung keinem Term dem viskosen Fluss zuordnen. Aus diesem Grund fügen sie der Lösung nachträglich einen Term des viskosen Flusses hinzu. Hierbei setzen sie die Additivität von diffusiven und viskosen Flüssen voraus.

Schneider setzt die additive Behandlung von Gasflüssen, welche durch unterschiedliche Gradienten getrieben werden, an den Anfang seiner Ableitung der Transportgleichungen. Er behandelt die Flüsse getrennt nach treibendem Gradienten der Gemischzusammensetzung und des Gesamtdrucks. Hierbei setzt auch er die Additivität von diffusiven und viskosen Fluss voraus. Er entwickelt die Transportgleichungen anhand einer Kapillare.

Kerkhof leitet das BFM für Gase aus der Lightfoot-Gleichung ab. Bei der Ableitung der Gleichungen des BFM für Gase werden teilweise Plausibilitätsannahmen getroffen. Die Bestimmungsgleichungen des BFM werden jedoch durch Vergleich mit einer neuen Lösung der Boltzmann-Gleichung für den Fall binärer Gase bestätigt. Das BFM setzt die Additivität von diffusiven und viskosen Flüssen nicht voraus. *Kerkhof* führt an, dass *Mason* und *Malinauskas* Fehler bei der Ableitung des DGM gemacht haben und die viskosen Anteile schon in der Lösung der Boltzmann-Gleichung enthalten sind und daher in dem DGM ungerechtfertigterweise hinzuaddiert werden. Gute Ergebnisse, welche das DGM trotzdem für die Beschreibung des Transports liefert, führt *Keil* [9, p. 25] darauf zurück, dass sich im DGM Fehler teilweise aufheben.

2.4.2 Unterschiede bezüglich experimenteller Transportbedingungen

Die qualitativen Unterschiede in den Modellen für die speziellen, einfachen Transportbedingungen in den Diffusions- und Permeationsexperimenten werden in den Abschnitten 2.4.2.1 und 2.4.2.2 benannt. Die Transportbedingungen im Diffusionsexperiment sind isobare Diffusion binärer Gasgemische. Der Fluss eines einzelnen Gases unter einem Gradienten des Gesamtdrucks ist der Transport in dem Permeationsexperiment.

Die diffusiven Transportgleichungen für binäre Gemische sind nachfolgend mit der gebräuchlichen Indizierung durch die Buchstaben A und B für die beiden Gaskomponenten aufgeführt. Dies deutet zum einen die abgeschlossene Summierung in dem Stefan-Maxwell-Term an. Zum anderen weist sie auf die gegenseitige Abhängigkeit einer der Komponente A zugeschriebenen Transportgröße von den spezifischen Eigenschaften der Komponente B und umgekehrt hin. Die Gleichungen des permeativen Transports eines Gases sind in diesem Abschnitt 2.4.2 ebenfalls mit A indiziert, obwohl sie nicht abhängig von spezifischen Eigenschaften der Komponente B ist. Die Schreibweisen von diffusivem und permeativem Transport sind dann hinsichtlich der Indizierung konsistent.

Der quantitative Unterschied zwischen den Modellen wird in Abschnitt 2.4.2.3 anhand der Transportwiderstände benannt. Er beträgt maximal 12,4 %. Aufgeführt sind die molaren Flussdichten und die Transportwiderstände für die Komponente A. Die entsprechenden Größen für die Komponente B ergeben sich beim diffusiven Transport durch Tausch der Indizes A und B. In den Gleichungen des permeativen Transports muss der Index A durch B ersetzt werden. Anhand der Gase A = H₂ und B = N₂ werden die Transportwiderstände und davon abgeleitete Größen in Abbildung 2-3 erläutert.

2.4.2.1 Isobarer, diffusiver Transport: qualitativ

Das Diffusionsexperiment findet unter isobaren Bedingungen statt. Der Gradient $\partial c_i / \partial x$ ist Null. Die Bestimmungsgleichungen des DGM (2-17), des MTPM (2-26) und des BFM (2-31) lauten dann für binäre Gasgemische, siehe auch Seiten 14, 17 und 19:

$$\text{DGM:} \quad \frac{N_A^{Diff}}{D_A^{Eff}} + \frac{y_B N_A^{Diff} - y_A N_B^{Diff}}{D_{AB}^{Eff}} = -c_t \frac{\partial y_A}{\partial x} \quad (2-33)$$

$$\text{MTPM:} \quad \frac{N_A^{Diff}}{\psi D_A^K} + \frac{y_B N_A^{Diff} - y_A N_B^{Diff}}{\psi D_{AB}} = -c_t \frac{\partial y_A}{\partial x} \quad (2-34)$$

$$\text{BFM:} \quad \frac{N_A^{Diff}}{\psi \left(0,89 D_A^K + \frac{r^2}{8 \kappa_A} \right)} + \frac{y_B N_A^{Diff} - y_A N_B^{Diff}}{\psi D_{AB}} = -c_t \frac{\partial y_A}{\partial x} \quad (2-35)$$

Die Bestimmungsgleichungen des DGM (2-33) und des MTPM (2-34) sind identisch; die effektiven Diffusionskoeffizienten D_A^{Eff} und D_{AB}^{Eff} des DGM können mit den entsprechenden Produkten ψD_A^K und ψD_{AB} des MTPM identifiziert werden. Eine geometrische Interpretation der effektiven Diffusionskoeffizienten D_A^{Eff} und D_{AB}^{Eff} gemäß des Porenmodells des MTPM ist

möglich. Die Bestimmungsgleichung des BFM (2-35) unterscheidet sich von derjenigen des DGM (2-33) und MTPM (2-34) in dem Nenner des zweiten Terms auf der linken Seite seiner Gleichung. Neben einem Anteil aufgrund des Knudsen-Mechanismus ($\sim 0,89 \cdot D_A^K$) kann in dem BFM auch ein viskoser Anteil ($\sim r^2/(8 \cdot \kappa_A)$) zum diffusiven Transport eines Gasgemisches beitragen. Alle Modelle enthalten den Stefan-Maxwell-Term zur Beschreibung des molekularen Transports.

2.4.2.2 Permeation eines einzelnen Gases: qualitativ

In dem Permeationsexperiment findet Transport eines puren Gases ($\partial y_i / \partial x \equiv 0$) unter Einfluss eines Druckgradienten statt. Die Gleichungen des DGM (2-17), des MTPM (2-26) und des BFM (2-31) lauten dann, Seiten 14, 17 und 19:

$$\text{DGM: } N_A^{Perm} = -\frac{1}{RT} \left(D_A^{Eff} + \frac{B^* p_T}{\eta_A} \right) \frac{\partial p_t}{\partial x} \quad (2-36)$$

$$\text{MTPM: } N_A^{Perm} = -\frac{1}{RT} \psi \left(D_A^K + \frac{\langle r^2 \rangle p_T}{8 \eta_A} \right) \frac{\partial p_t}{\partial x} \quad (2-37)$$

$$\text{BFM: } N_A^{Perm} = -\frac{1}{RT} \psi \left(0,89 \cdot D_A^K + \frac{r^2 p_t}{8 \eta_A} \right) \frac{\partial p_t}{\partial x} \quad (2-38)$$

Die Form der Gleichungen des permeativen Transports (2-36) - (2-38) aller drei Modelle ist gleich. Der Parameter B^* des viskosen Anteils des DGM in dem zweiten Term auf der rechten Seite der Gleichung (2-36) kann durch Vergleich mit den entsprechenden Termen des MTPM oder des BFM zu $B^* = \psi \cdot \langle r^2 \rangle / 8$ beziehungsweise $B^* = \psi \cdot r^2 / 8$ identifiziert werden. Der Parameter D_A^{Eff} des DGM in dem ersten Term auf der rechten Seite von Gleichung (2-36) kann durch Vergleich mit den entsprechenden Termen des MTPM oder des DGM zu $D_A^{Eff} = \psi \cdot D_A^K$ beziehungsweise $D_A^{Eff} = \psi \cdot 0,89 \cdot D_A^K$ identifiziert werden.

Die Unterschiede aller drei Modelle hinsichtlich der Permeation belaufen sich somit auf den Faktor 0,89 vor dem Knudsen-Diffusionskoeffizient des BFM verglichen mit dem Knudsen-Diffusionskoeffizient des MTPM.

2.4.2.3 Quantitativer Vergleich der experimentellen Transportbedingungen

Der Unterschied zwischen den Modellen wird anhand des Transportwiderstands erläutert, der einer einzelnen Komponente zugeschrieben werden kann. Die molare Flussdichte einer Komponente kann dann als Produkt aus Kehrwert des Transportwiderstands und treibendem Gradienten geschrieben werden. Der Transportwiderstand erfasst die modelltypischen Eigenschaften. Diffusive und permeative Widerstände werden zunächst aufgeführt und anschließend gemeinsam anhand Abbildung 2-3, Seite 25, erläutert. Die Abhängigkeit des Knudsen-Transports vom Porenradius r ist zur besseren Vergleichbarkeit mit den r -Abhängigkeiten der anderen Transportmechanismen entsprechend Gleichung (2-7), Seite 8, ausgeschrieben: $D_A^K = r \cdot D_A^{*K}$.

Auflistung der diffusiven Transportwiderstände R_A^{Diff} mit $N_A^{Diff} = -c_t \cdot \frac{1}{R_A^{Diff}} \cdot \frac{\partial y_A}{\partial x}$

$$\text{DGM: } R_A^{Diff} := \frac{1}{D_A^{Eff}} + \frac{1 - \alpha_{AB} y_A}{D_{AB}^{Eff}} \quad (2-39)$$

$$\text{MTPM: } R_A^{Diff} := \frac{1}{\psi < r > D_A^{*K}} + \frac{1 - \alpha_{AB} y_A}{\psi D_{AB}} \quad (2-40)$$

$$\text{BFM: } R_A^{Diff} := \frac{1}{\psi \left(0,89 \cdot r D_A^{*K} + \frac{r^2}{8 \kappa_A} \right)} + \frac{1 - \alpha_{AB} y_A}{\psi D_{AB}} \quad (2-41)$$

$$\text{und } \alpha_{AB} = 1 - \sqrt{\frac{M_A}{M_B}} \quad (2-42)$$

Die in den molaren Flussdichten N_A^{Diff} und N_B^{Diff} gekoppelten Bestimmungsgleichungen (2-33), (2-34) und (2-35) des binären, diffusiven Transports können aufgrund der isobaren Verhältnisse entkoppelt werden. Dieser Schritt ist in Abschnitt 3.1.2.4 erläutert. Gleichung (2-42) dient der verkürzten Schreibweise. Die molare Konzentration c_t wird vor den Gradienten gezogen, um die isobaren Verhältnisse zu verdeutlichen.

Auflistung der permeativen Transportwiderstände R_A^{Perm} mit $N_A^{Perm} = -\frac{1}{R_G T} \cdot \frac{1}{R_A^{Perm}} \cdot \frac{\partial p_t}{\partial x}$

$$\text{DGM: } R_A^{Perm} := \left(D_A^{Eff} + \frac{B^* p_t}{8 \eta_A} \right)^{-1} \quad (2-43)$$

$$\text{MTPM: } R_A^{Perm} := \left(\psi < r > D_i^{*K} + \frac{\psi < r^2 > p_t}{8 \eta_i} \right)^{-1} \quad (2-44)$$

$$\text{BFM: } R_A^{Perm} := \left(\psi 0,89 r D_A^{*K} + \frac{\psi r^2 p_t}{8 \eta_A} \right)^{-1} \quad (2-45)$$

Die permeativen Transportwiderstände R_A^{Perm} können den Gleichungen (2-36), (2-37) und (2-38) unmittelbar entnommen werden.

Vergleich der Transportwiderstände

Die in den Gleichungen (2-39) bis (2-45) aufgelisteten Transportwiderstände sind anhand des Gaspaars H_2/N_2 für den diffusiven Transport und anhand der Gase H_2 und N_2 für den permeativen Transport in Abbildung 2-3 a) dargestellt. Das Teilbild b) stellt die relativen Abweichungen in den Transportwiderständen zwischen MTPM und dem BFM dar. Das Teilbild c) veranschaulicht für das MTPM und das BFM die Anteile am Gesamttransport, welche dem Knudsen-Mechanismus zugeschrieben werden können. Die entsprechenden Anteile von molekularer Diffusion und viskosem Fluss ergeben sich aus der Bedingung, dass sich beide Anteile zu Eins ergänzen müssen. Alle Berechnungen wurden unter Standardbedingungen durchgeführt. Um die Kurvenverläufe zwischen dem BFM und dem MTPM zu erhöhen, sind die Berechnungspunkte mit Markierungen dargestellt

Das DGM und des MTPM werden im folgenden nicht unterschieden. Gemäß der beiden vorherigen Abschnitte 2.4.2.1 und 2.4.2.2 können die effektiven Diffusionskoeffizienten D_A^{Eff} und D_{AB}^{Eff} und die Permeabilität B^* des DGM mit den entsprechenden Produkten $\psi \cdot D_A^K$, $\psi \cdot D_{AB}$ und $\psi \cdot \langle r^2 \rangle / 8$ des MTPM identifiziert werden. Für den Vergleich der Modelle wird weiter $\langle r \rangle^2$ gleich $\langle r^2 \rangle$ gesetzt. Das DGM und das MTPM sind ansonsten im mathematischen Sinne identisch.

In den drei Teilbildern ist die Farbe Schwarz dem Wasserstoff (Komponente A) und Grün dem Stickstoff (Komponente B) zugeordnet. Rechtecke kennzeichnen das MTPM, Kreise das DGM. Ausgefüllte Markierungen sind dem permeativen Transport zugeordnet. Nicht ausgefüllte Markierungen sind dem diffusiven Transport für den Molenbruch $y_A = y_B = 0,5$ zugeordnet. Durchgezogene Linien ohne Markierungen und mit lateinischen Zahlen kennzeichnen Asymptoten.

Nachfolgend werden der Transportwiderstand, Teilbild a), und von diesem abgeleitete Größen, Teilbilder b) und c), des MTPM und des BFM anhand der Wasserstoffkomponente (schwarz) verglichen. Der Vergleich für die Stickstoffkomponente erfolgt analog. Insgesamt liegen alle Transportwiderstände des Stickstoffs aufgrund der größeren molaren Masse und der größeren Viskosität über denjenigen des Wasserstoffs.

Teilbild a) $r \rightarrow \infty$ Die Transportwiderstände des MTPM (Rechtecke) und des BFM (Kreise) sind für reine Volumen-Diffusion und rein viskosem Transport identisch. Sie besitzen jeweils gemeinsame Asymptoten (III) und (IV) für $r \rightarrow \infty$.

Die gemeinsame Asymptote des viskosen Transports (III) folgt aus Vergleich der Gleichungen (2-44) und (2-45): Die jeweils ersten, den Knudsen-Transport repräsentierenden und für MTPM und BFM unterschiedlichen Terme, sind linear abhängig vom Porenradius r . Die jeweils zweiten, den viskosen Fluss repräsentierenden und für MTPM und BFM identischen Terme, besitzen eine quadratische r -Abhängigkeit und dominieren für $r \rightarrow \infty$.

Die gemeinsame Asymptote des diffusiven Transports (IV) folgt aus Vergleich der Gleichungen (2-40) und (2-41): Die jeweils ersten Terme der Gleichungen sind reziprok abhängig vom Porenradius r oder vom Quadrat des Porenradius r^2 . Die jeweils zweiten, die molekulare Diffusion beschreibenden und für MTPM und BFM identischen Terme, sind nicht vom Porenradius abhängig und dominieren für $r \rightarrow \infty$.

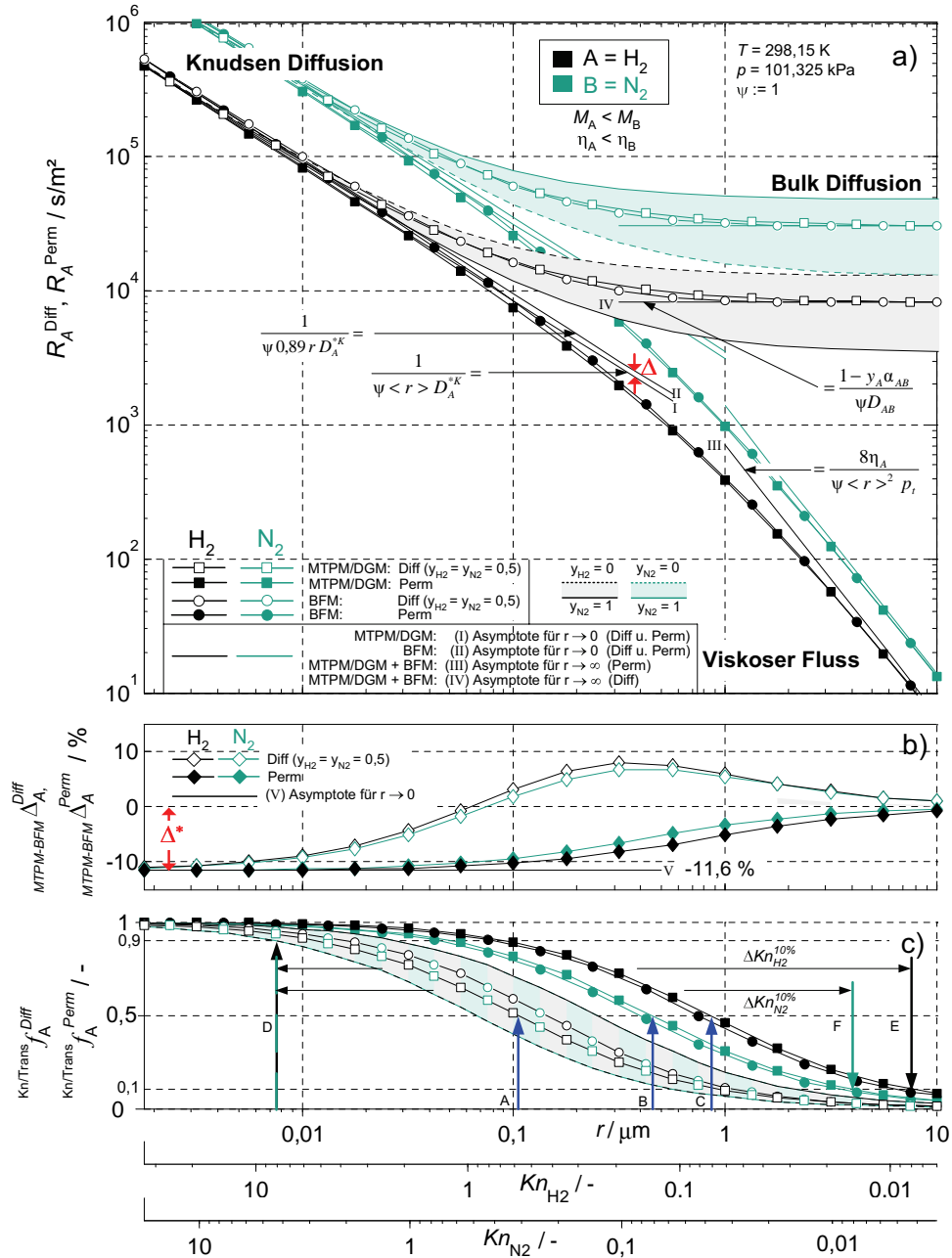


Abbildung 2-3: a) Diffusiver Transportwiderstand der Komponenten A = H₂ (schwarze Markierung, weiße Füllung) des Gaspaars AB = H₂/N₂ und permeativer Transportwiderstand des Gases A = H₂ (schwarze Markierung und schwarze Füllung) des MTPM und des BFM. b) und c) abgeleitete Größen der Transportwiderstände der Komponente A. Die entsprechenden Größen der Komponente B = N₂ (grün) folgt durch Tausch der Indizes A und B.

Diffusiver und permeativer Widerstand unterscheiden sich in der r -Abhängigkeit für beide Modelle gleichermaßen. Der diffusive Widerstand konvergiert für $r \rightarrow \infty$ gegen eine konstante Asymptote (III) des molekularen Transports, der permeative Widerstand nimmt hingegen stetig $\sim 1/r^2$ (IV) ab. Für Absolutdrücke p_t , welche in dem Permeationsexperiment (Abschnitt 3.2.2) bis 5 bar betragen, fallen die permeativen Widerstände $\sim 1/p_t$ steiler für $r \rightarrow \infty$ ab.

Der diffusive Widerstand ist aufgrund des molekularen Anteils abhängig vom Molenbruch y_A . Der Bereich des diffusiven Widerstands, welcher durch $0 \leq y_A \leq 1$ aufgespannt wird, ist für das MTPM durch Füllung im Hellton gekennzeichnet. Der Molenbruchwert $y_A = 0$ ist mit einer gestrichelten Berandung gekennzeichnet, der Molenbruchwert $y_A = 1$ mit einer durchgezogenen Berandung. Die Variation des diffusiven Widerstands als Funktion des Molenbruchs nimmt mit größer werdenden Porenradien aufgrund des größeren Einflusses der molekularen Diffusion zu.

Teilbild a) $r \rightarrow 0$ Die Transportwiderstände des MTPM (Rechtecke) und des BFM (Kreise) unterscheiden sich für $r \rightarrow 0$ um einen Faktor 1/0,89. Beide Modelle besitzen jeweils für sich betrachtet eine gemeinsame Asymptote (I und II) für 'diffusiven' und 'permeativen' Transport: Für Porenradien $r \rightarrow 0$ sind nach den in Abschnitt 2.1 vorgestellten Transportprozessen aufgrund der alleinigen Wechselwirkung zwischen Teilchen und Wand 'diffusiver' und 'permeativer' Transport nicht unterscheidbar.

Die gemeinsame Asymptote (I) des MTPM für diffusiven und permeativen Transport folgt aus der r -Abhängigkeit der Gleichungen (2-40) und (2-44). Die jeweils ersten, den Knudsen-Transport repräsentierenden Terme dominieren aufgrund der Abhängigkeit $\sim 1/r$ beziehungsweise $\sim r$ jeweils den zweiten Term.

Die gemeinsame Asymptote (II) des BFM für diffusiven und permeativen Transport folgt aus den Gleichungen (2-41) und (2-45). Aufgrund der quadratischen r -Abhängigkeit des mit dem Knudsen-Transport konkurrierenden Terms der fraktionalen Viskosität im Nenner des ersten Terms von Gleichung (2-41) dominiert der Knudsen-Term den Nenner und stellt damit als Kehrwert die Asymptote (II) dar. Für den permeativen Transport (Gleichung (2-45)) folgt aufgrund der linearen r -Abhängigkeit des Knudsen-Terms gegenüber der quadratischen Abhängigkeit des viskosen Flusses stellt der Knudsen-Term die Asymptote (II) dar.

Die Differenz zwischen den Asymptoten (I) und (II) ist durch rote Pfeile und ein Δ kenntlich gemacht.

Teilbild a) Übergangsbereich Die Widerstandswerte des permeativen Transports von MTPM und BFM stellen im Übergangsbereich eine kontinuierliche Annäherung zwischen den unterschiedlichen Asymptoten der beiden Modelle für $r \rightarrow 0$ (II) und (III) und der gemeinsamen Asymptote für $r \rightarrow \infty$ (I) dar.

Im Gegensatz hierzu führt im Übergangsbereich des diffusiven Transports der zweite Summand im Nenner des ersten Terms des BFM, Gleichung. (2-41), der mit der fraktionalen Viskosität κ_r assoziiert ist, zu einem niedrigeren Widerstandswert des BFM gegenüber dem MTPM. Aus diesem Grund findet keine kontinuierliche Annäherung zwischen den unterschiedlichen Asymptoten für $r \rightarrow 0$ (II) und (III), bei denen der Widerstand des BFM größer als derjenige des MTPM ist, und der gemeinsamen Asymptote für $r \rightarrow \infty$ (IV) statt.

Teilbild b) Die prozentuale Abweichung zwischen den Transportwiderständen des MTPM und des BFM ist eine Differenzgröße zwischen den Modellen und wird durch Rauten gekennzeichnet. Die prozentuale Abweichung $\Delta_{A}^{MTPM-BFM}$ lautet:

$$\begin{aligned} \Delta_{A}^{Diff} &= 100 \cdot \frac{R_A^{Diff} - R_A^{Diff}}{0,5 \cdot (R_A^{Diff} + R_A^{Diff})} \\ \Delta_{A}^{Perm} &= 100 \cdot \frac{R_A^{Perm} - R_A^{Perm}}{0,5 \cdot (R_A^{Diff} + R_A^{Diff})} \end{aligned} \quad (2-46)$$

Anhand des in Teilbild a) erläuterten asymptotischen Verhaltens der Transportwiderstände von MTPM und BFM kann der gesamte Verlauf der Abweichungen Δ_{A}^{Perm} des permeativen Transports und das asymptotische Verhalten der Abweichungen Δ_{A}^{Diff} des diffusiven Transports begründet werden:

Für $r \rightarrow \infty$ besitzen beide Modelle jeweils gemeinsame Asymptoten für diffusiven (III) und permeativen (IV) Transport. Die Abweichungen gehen dann gegen Null. Für $r \rightarrow 0$ unterscheiden sich die Modelle nur durch die Asymptoten (I) und (II), welche bis auf den Faktor $1/0,89$ identisch sind. Entsprechend folgt aus Gleichung (2-46) für die Abweichung zwischen den Transportwiderständen beider Modelle für $r \rightarrow 0$:

$$\Delta_{A}^{MTPM-BFM}(r \rightarrow 0) = 100 \cdot \frac{(I) - (II)}{0,5 \cdot ((I) + (II))} = 100 \cdot \frac{1 - 1/0,89}{0,5 \cdot (1 + 1/0,89)} = -11,6\%$$

Dieses asymptotische Verhalten der prozentualen Abweichungen $\Delta_{A}^{MTPM-BFM}$ von diffusivem und permeativem Transport ist unabhängig von den betrachteten Gaspaaren.

Für den permeativen Transport folgt aus der kontinuierlichen Annäherung der Transportwiderstände R_A^{Perm} beider Modelle im Übergangsbereich des Teilbilds a), dass die prozentuale Abweichung Δ_{A}^{Perm} zwischen beiden Modellen im Übergangsbereich einen kontinuierlich steigenden Verlauf zwischen -11,6% für $r \rightarrow 0$ und 0% für $r \rightarrow \infty$ aufweist.

Für die prozentuale Abweichung Δ_{A}^{Diff} des diffusiven Transport folgt aus dem zweiten Summand im Nenner des ersten Terms des BFM, Gleichung (2-41), dass Δ_{A}^{Diff} im Übergangsbereich das Vorzeichen wechselt und ein Maximum aufweist. Dieses Maximum beträgt für alle in dieser Arbeit betrachteten Gaspaare maximal 14 %.

Teilbild c) Dargestellt ist der Anteil f_A des Knudsen-Mechanismus (Kn) an dem Gesamttransport (Trans). Für MTPM und BFM folgt für f_A bei diffusivem und permeativem Transport:

$$\text{MTPM:} \quad \frac{Kn/Trans}{MTPM} f_A^{Diff} = \frac{(\psi r D_A^{*K})^{-1}}{R_A^{Diff}} \quad \frac{Kn/Trans}{MTPM} f_A^{Perm} = \frac{\psi r D_A^{*K}}{(R_A^{Perm})^{-1}} \quad (2-47)$$

$$\text{BFM:} \quad \frac{Kn/Trans}{BFM} f_A^{Diff} = \frac{(\psi 0,89 r D_A^{*K})^{-1}}{R_A^{Diff}} \quad \frac{Kn/Trans}{BFM} f_A^{Perm} = \frac{\psi 0,89 r D_A^{*K}}{(R_A^{Perm})^{-1}} \quad (2-48)$$

Die Parität der Widerstandsanteile des MTPM von Knudsen- und Volumen-Transport, angezeigt durch einen blauen Pfeil (A), liegt für den diffusiven Transport für $y_{H2} = y_{N2} = 0,5$ bei

2 Stofftransport in porösen Körpern

Knudsen-Zahlen Kn_{H_2} und Kn_{N_2} kleiner als 1 vor. Sie liegt jedoch näher an $Kn = 1$ als die Parität des permeativen Transports, angezeigt durch blaue Pfeile (B) für N_2 und (C) für H_2 mit $Kn_{H_2} = Kn_{N_2} \approx 0,07$. Beim permeativen Transport ergibt sich somit ein Unterschied von einer Größenordnung zwischen der Knudsen-Zahl $Kn \approx 0,07$, welche der Parität der Transportwiderstände zugeordnet ist, und $Kn = 1$, welche die Parität der geometrischen Größe 'Länge' von freier Weglänge und Porendurchmesser ist.

Wählt man als Kriterium zur Festlegung des Übergangsbereichs einen Anteil zwischen 10 % und 90 % einer der drei Transportmechanismen am Gesamttransportwiderstand, folgen für das MTPM Intervalle der Knudsen-Zahlen von $0,008 < Kn_{H_2} < 8$ für Wasserstoff und $0,008 < Kn_{N_2} < 4$ für Stickstoff. Die Intervalle sind durch schwarze Pfeile (D \leftrightarrow E) für Wasserstoff und grüne Pfeile (D \leftrightarrow F) für Stickstoff markiert. Für alle verwendeten Gase ergibt sich insgesamt für das MTPM ein Intervall von $0,008 < Kn < 10$ und für das BFM ein Intervall von $0,009 < Kn < 8$.

3 Experimente zur Charakterisierung poröser Schichten

In den Abschnitten 3.1 und 3.2 werden die Diffusions- und Permeationsexperimente erläutert. Zunächst werden jeweils gebräuchliche Varianten dieser Experimente vorgestellt. Anschließend wird die eingesetzte Variante näher beschrieben. Es werden Messungen sowohl an der herkömmlichen Probengeometrie als auch an den Kathodenschichten durchgeführt. Aus diesem Grund werden in diesem Kapitel zunächst die Experimente anhand der herkömmlichen Geometrie erläutert. Es wird jedoch auf diejenigen Aspekte hingewiesen, auf die bei der Modifikation der Messungen zurückgegriffen werden muss.

3.1 Diffusionsexperimente

Diffusionsexperimente ermöglichen die Bestimmung von effektiven Diffusionskoeffizienten oder, im allgemeineren Sinne, die Bestimmung von Transportparametern poröser Körper. Die Wicke-Kallenbach-Zelle (WKZ) ist hierbei ein häufig eingesetztes Verfahren [9, p. 234]. Der grundsätzliche Aufbau dieser Zelle, sowie stationäre und instationäre Betriebsvarianten werden in Abschnitt 3.1.1 mit ihren Vor- und Nachteilen vorgestellt. Aufgrund der Anforderungen der Mikromodellierung der SOFC wird die stationäre Verfahrensvariante zur Bestimmung der Transportparameter verwendet. Das benutzte Messverfahren wird in Abschnitt 3.1.2 eingehender erläutert.

3.1.1 Gebräuchliche Varianten

Die erste Messapparatur zur Bestimmung von effektiven Diffusionskoeffizienten wurde 1941 von *Wicke* und *Kallenbach* entwickelt [35]. Sie stellt ein stationäres Verfahren dar. Ab 1970 wurden instationäre Betriebsarten der WKZ entwickelt [36, p. 193].

Stationäre und instationäre Betriebsart unterscheiden sich neben apparativem und mathematischem Aufwand unter anderem in der Menge an Information, die über den porösen Körper in Erfahrung gebracht werden kann. Sackporen sind stationären Messungen nicht zugänglich [36, p. 193]. Ebenso tragen Mikroporen in bidispersen Gefügen im Wesentlichen nicht zum Transport bei [9, p. 238]. Vergleiche zwischen den Transportparametern, die in der WKZ ermittelt wurden, mit Porenradienverteilungen, die mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie bestimmt wurden, können in [37] gefunden werden.

In einem Gleichgewichtszustand kann sich kein treibender Konzentrationsgradient innerhalb einer Sackpore ausbilden. Das Volumen der Sackpore befindet sich im Konzentrationsgleichgewicht mit der am stationären Transport teilnehmenden Pore, mit welcher sie verbunden ist. Erst in einem instationären Prozess können sich lokale Gradienten innerhalb der Sackpore einstellen, zum Beispiel beim Wechsel von Typ A auf Typ B der das Gefüge erfüllenden Gase.

Der Beitrag der Mikroporen zum Transport in bidispersen Gefügen wird in [32] und [38, p. 568] unter Annahme viel kleinerer Radien der Mikroporen gegenüber denjenigen der Makroporen und den damit verbundenen wesentlich größeren Transportwiderständen vernachlässigt. Die Zunahme des Transportwiderstands der Mikroporen gegenüber demjenigen

der Makroporen hängt von der Größe der Makroporen im Sinne eines Referenzpunktes auf der Porenradienskala r selbst ab. Dies folgt aus der unterschiedlichen r -Abhängigkeit des diffusiven Transportwiderstands im Übergangsbereich – beispielhaft dargestellt für das Gemisch H_2/N_2 in Abbildung 2-3 a) auf Seite 25. Die Zunahme des Transportwiderstands für eine konstante Änderung der Größenordnung der Mikroporen gegenüber derjenigen der Makroporen ist aus diesem Grund unterschiedlich groß.

3.1.1.1 Aufbau und Messprinzip der Wicke-Kallenbach-Zelle

Der Aufbau der WKZ kann der Abbildung 3-1 entnommen werden. Die WKZ besteht aus zwei getrennten, als ideal durchmischt angenommenen Kammern (1). Zwischen den Kammern ist ein gasundurchlässiger Probenhalter (2) eingefügt. In den Probenhalter ist die poröse Probe (3) eingelassen, deren Stirnenden zu den beiden Kammern weist.

Die Kammern werden typischerweise mit zwei Gasen A und B von bekannter Zusammensetzung durchströmt, es können jedoch auch Messungen mit mehreren Gasen durchgeführt werden, z.B. [39]. Als Folge der auf diese Weise zwischen den Kammern erzeugten Konzentrationsunterschiede, treten konstante oder zeitlich veränderliche Diffusionsströme der Komponenten N_A und N_B in dem porösen Körper auf. Diese führen zu einer veränderten Zusammensetzung der die Kammern verlassenden Gasströme. Die veränderte Zusammensetzung der Gasströme wird nach Austritt aus den Kammern gemessen. Unter Kenntnis der Geometrie des Aufbaus und der Zusammensetzung der Eingangsströme können die Diffusionsströme N_A und N_B berechnet werden. Der auf diese Weise erfasste Gastransport in dem porösen Körper wird anschließend mit einem geeignetem Transportmodell abgebildet und die gesuchten Transporteigenschaften bestimmt.

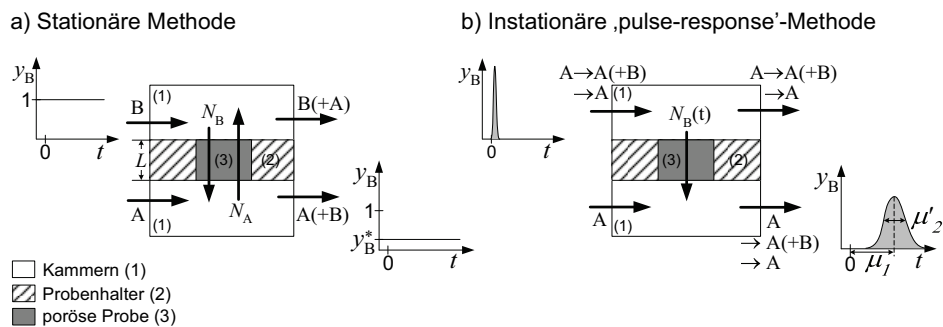


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung einer stationären (a) und instationären Betriebsvariante (b) der Wicke-Kallenbach-Zelle.

Die Messung der Gaszusammensetzungen erfolgt in der Regel mit einer Wärmeleitfähigkeitszelle. Der gesamte Aufbau kann ein geschlossenes System darstellen, dessen Gesamtdruck variiert werden kann [9, p. 234-236]. Wird die Diffusionszelle in einem Ofen betrieben, können effektive Diffusionskoeffizienten für verschiedene Temperaturen gewonnen werden. Während der Messung muss in beiden Kammern gleicher Druck herrschen, der Gastransport entspricht erst dann der vorausgesetzten rein diffusiven Natur. Bei Diffusionsmessungen zur Ermittlung von gasunabhängigen Transportparametern werden nichtadsorbierende Gase verwendet.

3.1.1.2 Stationäre Wicke-Kallenbach-Zelle

Die stationäre Betriebsvariante ist in Abbildung 3-1 a) schematisch gezeigt. Obere und untere Kammern werden typischerweise mit den reinen Gasen A und B kontinuierlich durchströmt [38, p. 572]. Aufgrund des konstanten Konzentrationsgefälles zwischen den Kammern stellen sich stationäre Diffusionsströme der Gase A und B ein. Die gemessenen Diffusionsströme können bei Annahme eines konstanten Diffusionskoeffizienten D^{Eff} unter Ausnutzung der Massenerhaltung geschrieben werden:

$$N_A = \frac{D^{Eff}}{L} \Delta C_A \quad (3-1)$$

L ist die Länge des Pellets. Durch Messung des Diffusionsflusses N_B kann somit ein effektiver Diffusionskoeffizient D^{Eff} bestimmt werden. Die Annahme eines konstanten effektiven Diffusionskoeffizienten D^{Eff} ist im allgemeinen nur für geringe Konzentrationsänderungen des Gases B entlang des porösen Körpers gültig. Es folgt ein geradliniges Konzentrationsprofil entlang der Flussrichtung in dem porösen Probenkörper, dargestellt durch eine gestrichelte Linie in Abbildung 3-2.

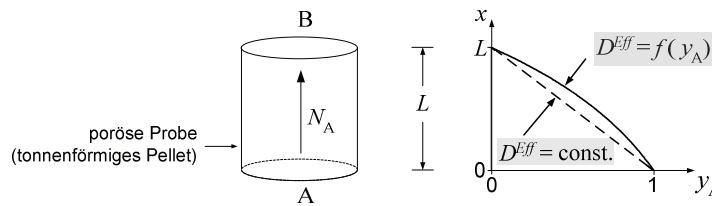


Abbildung 3-2: Einfluss der Konzentrationsabhängigkeit des effektiven Diffusionskoeffizienten auf das Konzentrationsprofil innerhalb des Probenkörpers. Transport: AB=H₂/N₂, $r = 1 \mu\text{m}$.

Für die Auswertung von Wicke-Kallenbach-Experimenten, in denen die Kammern wie in dieser Arbeit mit reinen Gasen A und B durchströmt werden, muss die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten berücksichtigt werden. Die Berücksichtigung der Konzentrationsabhängigkeit führt zu einem gekrümmten Konzentrationsprofil innerhalb des porösen Körpers, dargestellt in Abbildung 3-2 anhand einer durchgezogenen Linie. Die Krümmung folgt in einem algebraischen Sinne aus der Bedingung eines konstanten Diffusionsstroms $N_A^{Diff} = -c_t \cdot D^{eff}(y_A) \cdot \partial_x y_A$. Der Gradient $\partial_x y_A$ ändert seinen Betrag entgegengesetzt zu der Größenänderung des effektiven Diffusionskoeffizienten $D^{eff}(y_A)$ bei Variation von y_A zur Erfüllung der Stationarität $N_A^{Diff} = \text{const.}$ Der effektive Diffusionskoeffizient $D^{eff}(y_A)$ ist der Kehrwert eines effektiven Transportwiderstands, der zum Beispiel gemäß der in Abschnitt 2.4.2.3 auf Seite 23 aufgeführten Transportwiderstände (2-39) bis (2-41) angegeben werden kann. Die Konzentrationsabhängigkeit folgt aufgrund des Beitrags der molekularen Diffusion zum Transport, beispielhaft dargestellt anhand der flächig helltönigen Darstellung in Abbildung 2-3 auf Seite 25. Für Knudsen-Zahlen $Kn \ll 1$ ist die Annahme eines konstanten effektiven Diffusionskoeffizienten unabhängig von den Konzentrationsverhältnissen gerechtfertigt.

Der molare Fluss N_A unter Berücksichtigung der Konzentrationsabhängigkeit ist in Abschnitt 3.1.2 für das MTPM bei der Darstellung des benutzten Verfahrens nach *Valus* und *Schneider* angegeben.

3.1.1.3 Dynamische Wicke-Kallenbach-Zelle

Eine instationäre Betriebsvariante ist in Abbildung 3-1 b) schematisch gezeigt. Hier wird die 'Antwort' des Systems, bestehend aus porösem Körper und experimentellen Randbedingungen, auf einen instationären Diffusionsprozess gemessen und analysiert. Der instationäre Diffusionsprozess kann zum Beispiel durch einen Konzentrationsimpuls auf der Eingangsseite der oberen Kammer initiiert werden. Das verzögerte Erscheinen und die Verbreiterung des Konzentrationsimpulses in der unteren Kammer ist die 'Antwort' des Systems auf den Eingangsimpuls. Diese Methode wird daher als 'pulse-response'-Methode bezeichnet.

Ein Trägergas A durchspült kontinuierlich obere und untere Kammer. Ein Gaspuls B wird auf den Trägergasstrom A gegeben, welcher die obere Kammer der Apparatur durchströmt. Durch den porösen Körper diffundiert ein Teil des Pulsgases B und gelangt so in den Trägergasstrom A der unteren Kammer. Der aus der unteren Kammer austretende Impuls des Gases B wird aufgezeichnet. Die Änderung des Gaspulses B ist vor und nach Durchlaufen von Kammern und Probe anhand des zeitlichen Verlaufs des Molenbruchs $y_B(t)$ qualitativ dargestellt. Diese Änderung ist charakteristisch für die Transport- und Prozesseigenschaften der eingebrachten Probe.

Die Antwort des Systems kann zum Beispiel mit Hilfe der 'Momenten'-Analyse ausgewertet werden. Der Verlauf des Antwortsignals ist in Abbildung 3-1 b) durch flächige, hellgraue Darstellung markiert. Das Moment μ_1 , welches die zeitliche Verzögerung zwischen Peakschwerpunkt des Eingangs- und des Ausgangssignals darstellt, und das Moment μ'_2 , welches die Varianz des Antwortsignals ist, werden mit den gesuchten Eigenschaften der Probe verbunden⁴, z.B. [40][41, pp.28].

Auf der einen Seite werden die skalaren Momente μ_1 [s] und μ'_2 [s²] experimentell bestimmt; das gemessene Antwortsignal $y_B(t)$ wird hierzu gemäß des jeweils linken Ausdrucks der Gleichungen (3-2) zeitlich integriert⁵. Auf der anderen Seite werden die Momente μ_1 und μ'_2 theoretisch als Lösungsgröße eines Modells der Transportprozesse in dem porösen Körper entwickelt und an die gemessenen Momente durch Variation der in ihnen enthaltenen, gesuchten Transport- und Prozessparameter (TPP) angepasst und hiermit letztere auf diese Weise bestimmt.

$$\frac{\int_0^{\infty} y_B(t) \cdot t \, dt}{\int_0^{\infty} y_B(t) \, dt} =: \mu_1^{\text{Mess}} = \mu_1^{\text{Mod}}(TPP) := \lim_{s \rightarrow 0} \frac{dy_B^{\text{Lap}}(s, TPP)}{ds} \quad (3-2)$$

⁴ μ_1 : 1. absolutes Moment. μ'_2 : 2. zentrales Moment.

⁵ Die Momente μ_1^{Mess} und μ_2^{Mess} müssen generell um dem Aufbau geschuldete Korrekturglieder ergänzt werden.

$$\frac{\int_0^\infty y_B(t) \cdot (t - \mu_1)^2 dt}{\int_0^\infty y_B(t) dt} =: \mu_2^{Mess} = \mu_2^{Mod}(TPP) := \lim_{s \rightarrow 0} \frac{d^2 y_B^{Lap}(s, TPP)}{ds^2}$$

Bei der Entwicklung der Momente wird eine Differentialgleichung für die Messgröße $y_B(t)$ auf dem Gebiet des porösen Körpers in Form eines Anfangs- und Randwertproblems, welches das Aufprägen und die zeitliche Entwicklung des Konzentrationsimpulses abbildet, mit Hilfe der Laplace-Transformation gelöst. Die Wahl der dem porösen Gefüge zugeschriebenen Transport- und Adsorptionsprozesse bestimmt hierbei die in den berechneten Momenten enthaltenen, und somit aus dem Experiment zu gewinnenden Transport- und Prozessparameter (TPP). Die zum Zweck des Vergleichs mit den experimentellen Werten zu entwickelnden Momente μ_1^{Mod} und μ_2^{Mod} sind durch die Laplace-Transformationsvorschrift als Funktion der Lösungsgröße $y_B^{Lap}(s, TPP)$ definiert⁶. Diese sind jeweils auf der rechten Seite der Gleichungen (3-2) aufgeführt.

3.1.1.4 Vergleich der Betriebsvarianten

Stationäre Messungen in der WKZ erlauben eine einfache mathematische Auswertung der Messungen. Die Aufnahme von Messdaten kann sich gegenüber der instationären Methode hingegen zeitaufwendig gestalten [36, p.191]. Zur Bestimmung der gesuchten Parameter mit ausreichender Genauigkeit können Messpunkte durch Variation von Druck, Temperatur oder der verwendeten Gaspaare gewonnen werden. Die Menge an Information, welche über den porösen Körper in Erfahrung gebracht werden kann, ist geringer als bei der instationären Methode. Wie auch in der instationären Variante muss in beiden Kammern der gleiche Druck herrschen.

Instationäre Diffusionsmessungen können Informationen auch über den Transport in Sack- und Mikroporen bereitstellen. Insbesondere das Erfassen der Mikroporen ist für Gefüge wichtig, in denen chemische Reaktionen stattfinden. In den Mikroporen kann ein Großteil der chemisch aktiven Oberfläche enthalten sein [43].

Der mathematische Aufwand zur Auswertung der Experimente ist größer als bei den instationären Methoden. Nachteilig können aufgrund des dynamischen Ablaufs des Experiments Druckgradienten auch ohne beteiligte chemische Reaktionen in dem porösen Pellet entstehen, obwohl in den Kammern der WKZ kein Druckunterschied zu messen ist [9, p. 240]. Diese Druckgradienten können zu einem zusätzlichen permeativen Stofftransport führen, der in der Beschreibung der dynamischen WKZ nicht erfasst wird. Novak [44] entwickelte eine Diffusionszelle, die den Nachweis dieser Druckgradienten experimentell erlaubt.

Der Gastransport in der Kathodenschicht der SOFC wird in der Mikromodellierung stationär abgebildet. Die stationäre Variante des Experiments kann daher zur Bestimmung der Transportparameter verwendet werden.

⁶ $y_B^{Lap}(s, TPP)$: Molenbruch der Komponente B im Laplace-Raum (Lap). Die Laplace-Variable s hat die Einheit $1/s$. TPP sind die Transport- und Prozessparameter.

In Bezug auf dünne geträgerte Schichten ist bei dynamischen Verfahren die Menge an Informationen zu berücksichtigen, welche über die poröse Schicht vor der Auswertung bekannt sein muss. So ist zum Beispiel gegenüber der stationären Variante neben dem gesuchten, effektiven Diffusionskoeffizienten D^{eff} die Porosität ϵ_{offen} eine Variable der Momente $\mu_1^{\text{Mod}}(D^{\text{eff}}, \epsilon_{\text{offen}})$ und $\mu_2^{\text{Mod}}(D^{\text{eff}}, \epsilon_{\text{offen}})$ [40]; dies folgt aufgrund der notwendigen Verwendung der instationären Massenerhaltung in Form des 2. Fickschen Gesetzes $\epsilon_{\text{offen}} \cdot \partial c / \partial t = D^{\text{eff}} \cdot \partial^2 c / \partial x^2$. Bei der Charakterisierung von mechanisch stabilen Pellets kann diese Porosität ϵ_{offen} vorher an einem Teil der Charge ermittelt werden. Die aufgenommenen Messdaten dienen dann allein der Bestimmung von D^{eff} . Bei dünnen Schichten, die nur auf dem Substrat mechanische Stabilität besitzen, ist dies bei der Wahl des Substrats zu berücksichtigen. Erlaubt der Schichtverbund keine Bestimmung der Porosität ϵ_{offen} vor der Messung, würde die Porosität ϵ_{offen} eine zusätzlich aus dem Diffusionsexperiment zu ermittelnde Größe darstellen. Je detailreicher die Prozesse in dem Gefüge abgebildet werden, um so größer ist Anzahl zu bestimmender oder vorher zu ermittelnder Parameter. Eine allgemein zu verwendende Beschreibung dieser Prozesse und die resultierenden Momente sind in [45] gegeben.

3.1.2 Verfahren nach *Valus* und *Schneider*

Das eingesetzte Verfahren nach *Valus* und *Schneider* ist eine Abwandlung der stationären Wicke-Kallenbach-Zelle [46]. Die Ermittlung der Diffusionsflüsse N_A^{Diff} oder N_B^{Diff} wird hier durch eine Messung des Nettodiffusionsflusses $N_{\text{Netto}}^{\text{Diff}} = N_A^{\text{Diff}} - N_B^{\text{Diff}}$ direkt in Form einer Volumenstrommessung ermittelt. Aufgrund dieses Messprinzips entfällt das technisch aufwendige Bestimmen der Zusammensetzung der Gase nach Durchlaufen der Kammern. Ebenso entfällt aufgrund des Aufbaus dieser Messzelle das Einstellen gleichen Drucks zwischen oberer und unterer Kammer.

Nachfolgend wird das Messprinzip des Aufbaus nach *Valus* und *Schneider* vorgestellt. Anschließend werden Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung erläutert. Der Versuchsaufbau unterscheidet sich bei Messungen an Standardprobenkörpern und Kathodenschichten nur anhand der Variante des Probenhalteraufbaus, welcher zwischen den Kammern eingefügt wird. Die Versuchsdurchführung ist identisch. Abschließend wird die Auswertung der Messungen dargestellt.

Der einzige Unterschied zwischen Auswertungen von Messungen der Standardprobenkörper und derjenigen der Kathodenschichten liegt in der Ermittlung des Molenflusses $N_{\text{Netto}}^{\text{Diff}}$. Der Molenfluss N_A^{Diff} einer Komponente A eines binären Gemisches ist für die eindimensional zu beschreibende Probengeometrie der Pellets geschlossen darstellbar und in Gleichung (3-7) aufgeführt. Die numerische Berechnung des vereinfacht zweidimensional zu beschreibenden molaren Flusses N_A^{Diff} bei Messung der Kathodenschichten ist in Abschnitt 5.5 erläutert.

3.1.2.1 Messprinzip

Eine Darstellung des Messprinzips dieser Zelle zur Erfassung der molaren Flussdichte N_A^{Diff} ist in Abbildung 3-3 gezeigt. Der Spülvorgang der Kammern ist abgeschlossen. Die untere Kammer ist mit Gas A gefüllt, die obere mit Gas B. Stationäre Diffusionsströme N_A^{Diff} und N_B^{Diff} haben sich eingestellt. Aufgrund der unterschiedlichen molekularen Gewichte sind die Geschwindigkeiten der Moleküle A und B und damit auch die Diffusionsströme N_A^{Diff} und

N_B^{Diff} unterschiedlich groß. Die molare Masse der Komponente A ist hierbei für die durchgeführten Messungen immer kleiner, Geschwindigkeit und Diffusionsstrom somit immer größer als die entsprechenden Größen der Komponente B. Ein Nettodiffusionsfluss N_{Netto}^{Diff} existiert; insgesamt werden mehr Gasteilchen von der unteren in die obere Kammer transportiert als umgekehrt. Als Folge eines instantanten Druckausgleichs strömt Luft von außen in die untere Kammer nach. Dieser Luftstrom \dot{V}_{Netto}^{Mess} wird mit Hilfe eines Durchflussmessers erfasst und auf diese Weise der Nettodiffusionsfluss N_{Netto} gemessen. Weil der Luftstrom naturgemäß nur als Differenz zwischen den Diffusionsflüssen N_A^{Diff} und N_B^{Diff} in Erscheinung treten kann, wird die Indizierung 'Netto' im weiteren Verlauf für den Volumenstrom \dot{V}_{Mess} weggelassen.

Die obere Kammer ist durch Bohrungen in dem Kammerdeckel ebenfalls offen zur Atmosphäre gestaltet. Auf diese Weise herrscht in den beiden Kammern der gleiche Umgebungsdruck p_{Umg} .

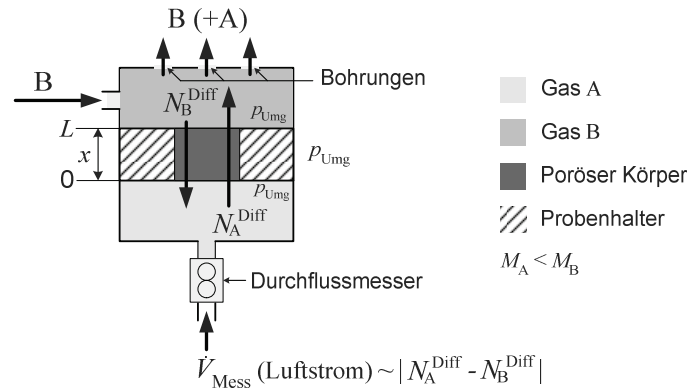


Abbildung 3-3: Darstellung des Messprinzips der modifizierten stationären Wicke-Kallenbach-Zelle nach Valus und Schneider [46].

Das Verhältnis der molaren diffusiven Flüsse N_A^{Diff} und N_B^{Diff} unter isobaren Bedingungen wird durch das Graham-Gesetz beschrieben:

$$\frac{N_A^{Diff}}{N_B^{Diff}} = -\sqrt{\frac{M_B}{M_A}} \quad (3-3)$$

Das Graham-Gesetz ist im Gegensatz zu allen in Kapitel 2 aufgeführten Transportgleichungen ein unmittelbar empirisch ermitteltes Gesetz, welches zwei fundamentale Größen des Transports verknüpft. Ihm wird große Bedeutung zugemessen, weil dieser Zusammenhang zwischen Flussdichten und molaren Massen durch eine Vielzahl von Experimenten bestätigt wird und daher eine grundlegende Eigenschaft von Gasen reflektiert [8, p. 50].⁷ Die Anwendbarkeit des Graham-Gesetzes, welche beispielsweise die Entkopplung der in den molaren

⁷ Die in Abschnitt 2.3 vorgestellten Modelle müssen aus diesem Grund unter isobaren Verhältnissen Gleichung (3-3) genügen [8, p. 66]. Das MTPM und das DGM erfüllen Gleichung (3-3) im Sinne einer mathematischen Identität. (z.B. Summation von (2-34) über Komponenten A und B.)

Flüssen N_A^{Diff} und N_B^{Diff} gekoppelten Transportgleichungen (2-33) ermöglicht, und das Graham-Gesetz selbst sind beide an die isobaren Transportbedingungen geknüpft.

3.1.2.2 Versuchsaufbau

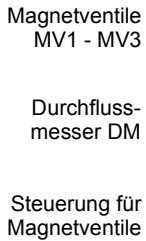
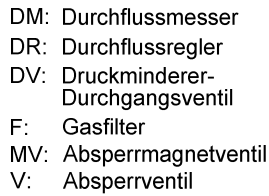
In Abbildung 3-4 ist der Aufbau des Versuchs anhand eines Fließbilds (a) und einer Aufnahme des Experiments (b) dargestellt. Das Einbringen der Probe in den Probenhalter und der Probenhalter selbst sind nachfolgend für herkömmliche Proben von der Form der Pellet-Geometrie aufgeführt. Der übrige Aufbau und die Durchführung der Messung unterscheiden sich ansonsten nicht bei Messungen an Pellets oder Kathodenschichten. Der Probenhalter, Position (1) und Teilbild (c), stellt das einzig auszutauschende Merkmal zwischen Messungen an Pellets und Kathodenschichten dar. Der Aufbau des Probenhalters zur Vermessung der Kathodenschichten ist in Abschnitt 4.2 beschrieben. Die nachfolgend angegebenen Werte von Spülrate und -dauer gelten für die Messung von Pellets und Kathodenschichten.

Das zu untersuchende Pellet (2) wird in einen unterdimensionierten Silikonschlauch (3) gedrückt. Pellet und Silikonschlauch werden wiederum in eine Lochscheibe (4) aus Messing gedrückt, welche zusammen den Probenhalteraufbau darstellen. Der Probenhalter (1) wird zwischen die obere (5) und untere Kammer (6) eingebracht. Mittels Flansche an den Kammern werden Kammern und Probenhalter durch Schrauben zusammengefügt.

Das für die Messung benutzte Gaspaar wird durch die Stellung der Sperrventile V1 - V4 bestimmt. Die Spülraten werden mit den Massendurchflussreglern DR1 und DR2 eingestellt (Fa. Bronkhorst F-201 25 l/min Air und Fa. Brooks 5850S 10 l/min H₂). Die obere Kammer wird mit den Gasen Stickstoff oder Argon gespült, die untere Kammer mit den Gasen Wasserstoff oder Helium. Über die Stellung der Magnetventile MV1 – MV3 wird die untere Kammer entweder im Spülmodus oder im Messmodus betrieben. Für den Spülmodus sind die Ventile MV1 und MV3 geöffnet, MV2 ist geschlossen. Für den Messmodus sind die Ventile MV1 und MV3 geschlossen, MV2 ist geöffnet. Über den Massendurchflussmesser DM (Fa. Bronkhorst F-100D 15 ml/min Air) wird der in die untere Kammer nachströmende Luftstrom gemessen. Der Anschluss der einzelnen Komponenten des Aufbaus untereinander besteht aus GyroLok[®]-Verbindungen.

3.1.2.3 Versuchsdurchführung

Vor Beginn der Messung werden die untere Kammer mit Gas A und die obere Kammer mit Gas B 3 Minuten entsprechend der Stellung der Sperrventile V1 - V4 der Gaszuleitungen gespült. Die Magnetventile sind hierbei in der Spülstellung. Die Spüldauer wurde gesondert anhand von Konvergenz der Messgröße Volumenstrom \dot{V}_{Mess} jeweils nach Wechsel des eingesetzten Gaspaars und den somit folgenden Neufüllungen der Kammern bestimmt. Die Vorgehensweise und die zugehörige Abbildung sind in Anhang 10.2.1 dargestellt. Die Spülrate beträgt 2 l/min für H₂ und N₂ und 2,8 l/min für He und Ar. Der Volumenstrom des Spülstroms ist mindestens um den Faktor 100 größer als die sich einstellenden Diffusionsströme in der Probe, welche das Spülgas nach Durchqueren der Probe mit der jeweils komplementären Gasart versetzen. Entsprechend ist die Anreicherung von Gas A in der oberen Kammer und umgekehrt von Gas B in der unteren Kammer kleiner als 1%.



Kallenbach-Zelle nach Valus und Schneider [46].

fusionsstrom durch Extrapolation der Messwerte \dot{V}_{Mess} auf den Messzeitpunkt $t = 0$ s be-

stimmt. Die Vorgehensweise und eine beispielhafte Abbildung sind hierzu in Anhang 10.2.2 gezeigt.

Neben dem Volumenstrom werden während der Messung die weiteren für die Auswertung notwendigen Größen Gastemperatur T_{Gas} und Luftdruck p_{Umg} erfasst. Der Diffusionsfluss jedes Gaspaars wird dreimal gemessen, die ermittelten Volumenströme anschließend gemittelt. Die Gaspaare H_2/N_2 , H_2/Ar , He/N_2 und He/Ar werden zur Erzeugung der molaren Diffusionsflüsse $N_{\text{Netto}}^{\text{Diff}}$ genutzt. Die Gase H_2 , He , N_2 , und Ar sind nichtadsorbierend, eine Oberflächendiffusion ist somit ausgeschlossen.

3.1.2.4 Auswertung der Messungen

Die Flussdichte der Komponente B lässt sich mit Hilfe des Graham-Gesetzes (3-3) ausdrücken als $N_B^{\text{Diff}} = -N_A^{\text{Diff}} \cdot \sqrt{M_A/M_B}$. Auf diese Weise kann in Gleichung (2-34), Seite 21, die unbekannte Größe der molaren Flussdichte N_B^{Diff} der Komponente B durch ihre bekannte molare Masse M_B ersetzt werden; die Flussdichten der Komponenten A und B entkoppeln. Es folgt für die Komponente A:

$$N_A^{\text{Diff}} = \left[\frac{1 - \alpha_{AB} y_A}{\psi D_{AB}^m} + \frac{1}{\psi D_A^K} \right]^{-1} \left(-c_T \frac{dy_A}{dx} \right), \quad (3-4)$$

$$\text{mit } \alpha_{AB} = 1 - \sqrt{\frac{M_A}{M_B}} \quad (3-5)$$

$$\text{und } N_{\text{Netto}}^{\text{Diff}} = N_A^{\text{Diff}} \alpha_{AB} \quad (3-6)$$

Unter Berücksichtigung der Massenerhaltung lautet der Ausdruck für die molare Flussdichte N_A^{Diff} der Komponente A nach Integration von Gleichung (3-4) über den Bereich des porösen Körpers von $0 < x < L$, dargestellt in Abbildung 3-3:

$$N_A^{\text{Diff}} = \psi \frac{c_T}{\alpha_{AB} L} D_{AB} \ln \left(\frac{1 + \frac{D_{AB}^m}{D_A^K}}{1 - \alpha_{AB} + \frac{D_{AB}^m}{D_A^K}} \right) \quad (3-7)$$

Als Randbedingung wird jeweils pures Gas in oberer und unterer Kammer, entsprechend $y_A(x=L) = 0$ und $y_A(x=0) = 1$ in der Berechnung angenommen.

Die molare Flussdichte N_A^{Diff} ist aufgrund Stationarität und Pelletgeometrie konstant über das Volumen des Probenkörpers. Aus diesem Grund sind molare Flussdichte N_A^{Diff} und die integrale Messgröße des normierten Nettovolumenstroms \dot{V} äquivalent benutzbar. Die Umrechnung lautet⁸:

⁸ Entsprechend der Gleichung (3-6) wird die Flussdichte N_A^{Diff} der Komponente A mit Hilfe des Faktors α_{AB} in die molare Nettoflussdichte $N_{\text{Netto}}^{\text{Diff}}$ umgerechnet. Multiplikation von $N_{\text{Netto}}^{\text{Diff}}$ mit der Stirnfläche A_{Pellet} der Pellets ergibt den molaren Fluss w^{Netto} . Mit dem idealen Gasgesetz wird auf den Volumenstrom umgerechnet. T_n und p_n sind Temperatur und Druck bei Normalbedingungen. Die letzten beiden Faktoren dienen der Umrechnung der Einheiten von $[\text{m}^3/\text{s}]$ in $[\text{cm}^3/\text{min}]$.

$$\dot{V}_{Mod} = N_A^{Diff} \cdot \alpha_{AB} \cdot A_{Pellet} \cdot R \cdot T_n / p_n \cdot 60 \cdot 10^6 \quad (3-8)$$

Die berechneten Flüsse sind mit der Kennzeichnung 'Mod' indiziert.

Die molare Flussdichte N_A^{Diff} ist innerhalb der Kathodenschicht, deren Berechnung in Kapitel 5 erläutert wird, nicht konstant. Hier kann auf die Messgröße \dot{V} nur durch Integration von N_A^{Diff} über die Schnittstellen zwischen Probenhalter und oberem und unterem Behälter geschlossen werden. Aus diesem Grund ist im weiteren Verlauf der Arbeit – entgegen der üblichen Notation – als zur Bestimmung der Parameter relevante und für Pelletgeometrie und Kathodenschichten gemeinsam ausdrückbare Größe der Volumenfluss \dot{V}_{Mod} angeben.

Zur Ermittlung der Transportparameter ψ und $\langle r \rangle$ wird die Summe der Fehlerquadrate (SSD) der gemessenen Nettovolumenflüsse \dot{V}_{Mess} und der berechneten Nettovolumenflüsse \dot{V}_{Mod} der verschiedenen Gaspaare i minimiert:

$$SSD = \sum_i^{GP} \left(\dot{V}_{Mod}^i - \dot{V}_{Exp}^i \right)^2 \quad (3-9)$$

3.2 Permeationsexperimente

Permeationsexperimente ermöglichen die Bestimmung von effektiven Permeabilitätskoeffizienten oder, im allgemeineren Sinne, die Bestimmung von Transportparametern, welche die Eigenschaften des Gefüges hinsichtlich druckinduzierten Transports widerspiegeln.

Stationäre und instationäre Verfahren sind in Abschnitt 3.2.1 zusammengefasst. Das eingesetzte, quasistationäre Messverfahren wird in Abschnitt 3.2.2 vorgestellt. Es werden solche Schritte der Auswertung herausgestellt, auf die bei der Modifikation des Experiments zurückgegriffen wird. Die Modifikation des Experiments ist in Kapitel 4 beschrieben. Der Transport in Permeationsexperimenten ist für Knudsen-Zahlen $Kn \gg 1$ mit demjenigen in Diffusionsmessungen identisch. Entsprechend werden dann gleiche Transportparameter ermittelt.

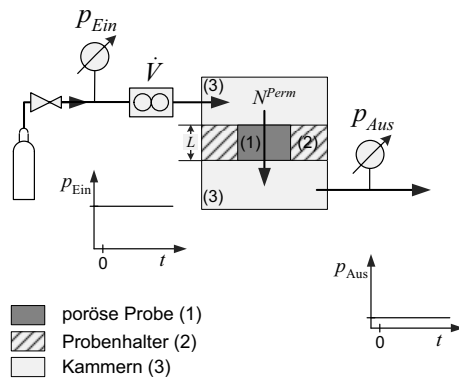
3.2.1 Gebräuchliche Varianten

Die Ursprünge der Permeabilitätsmessungen gehen auf die Arbeiten Darcy's Mitte des 19. Jahrhunderts zurück [38, p. 568]. Permeationsexperimente unterteilen sich in stationäre und instationäre Verfahren. Die Unterschiede zwischen diesen beiden Verfahren hinsichtlich apparativem Aufbau, mathematischem Aufwand bei der Auswertung und der zu gewinnenden Information gleichen denjenigen der Diffusionsexperimente, welche in Abschnitt 3.1 erläutert wurden. Aufbau und mathematischer Aufwand nehmen für instationäre Messungen zu, ebenso wie die Menge an zu gewinnender Information. Insofern gleichen auch die Vor- und Nachteile der stationären und instationären Varianten der Permeationsmessungen denjenigen der Diffusionsexperimente.

3.2.1.1 Prinzipieller Aufbau

Der grundsätzliche Aufbau der Permeationszelle ist in Abbildung 3-5 a) dargestellt. Er gleicht demjenigen der WKZ, wie sie in Abschnitt 3.1 vorgestellt wurde. Die Permeationszelle besteht aus zwei Kammern, zwischen denen der Probenhalter mit der zu untersuchenden porösen Probe eingelassen ist. Der die Permeationszelle umgebende Aufbau enthält zum einen die notwendigen Armaturen zur Erzeugung des druckinduzierten Gasflusses, zum anderen die zur Erfassung des Transports notwendigen Drucksensoren oder Durchflussmesser. Die Abgeschlossenheit der oberen und unteren Kammer gegenüber dem übrigen Aufbau unterscheidet die Experimente in offene, halboffene und geschlossene Experimente.

a) stationäre Permeationsmessung



b) instationäre Permeationsmessung

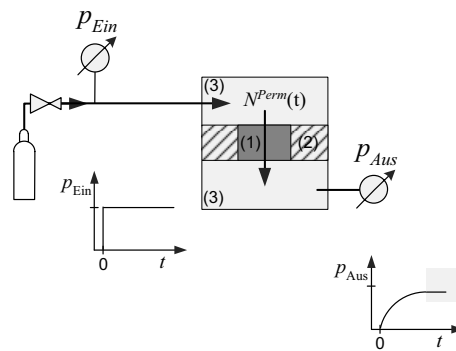


Abbildung 3-5: Schematische Darstellung einer offenen, stationären a) und halboffenen, instationären b) Permeationsmessung.

3.2.1.2 Stationäre Permeationsexperimente

Der typische Aufbau eines stationären Permeationsexperiments ist in Abbildung 3-5 a) schematisch dargestellt und stellt einen offenen Aufbau dar. Die aufgeprägte Druckdifferenz wird über einen Druckminderer eingestellt und während des Experiments konstant gehalten. Mit Hilfe eines Durchflussmessers wird der konstante Gasfluss N ermittelt. Druckmesser erfassen die aufgeprägte Druckdifferenz $\Delta p(t)$.

Unter Berücksichtigung der stationären Massenerhaltung kann durch Integration der permeativen Transportgleichungen über den porösen Körper der Permeabilitätskoeffizient – hier nicht näher spezifiziert – als Funktion von messbaren Größen dargestellt werden:

$$N^{Perm} = \frac{B}{RTL} \Delta p \quad (3-10)$$

L ist die Dicke der Probe, $\Delta p = p_{Ein} - p_{Aus}$ die aufgeprägte Druckdifferenz und N_A der sich einstellende Molenstrom. Der Permeabilitätskoeffizient kann entsprechend der auftretenden Transportmechanismen algebraisch ausformuliert werden, zum Beispiel entsprechend den Gleichungen (2-5), (2-10) oder (2-21), Seiten 8, 9 und 16. Dann können Transportkoeffizienten unabhängig von den Bedingungen des Experiments bestimmt werden.

3.2.1.3 Instationäre Permeationsmessungen

Das Schema einer Versuchsanordnung zur Erzeugung eines instationären Permeationsprozesses ist in Abbildung 3-5 b) dargestellt. Zu dem Zeitpunkt $t = 0$ s wird der Druck auf der Eingangsseite der Probenkammer schlagartig erhöht. Der zeitliche Verlauf des Drucks auf der Ausgangsseite der Probenkammer wird aufgezeichnet. Ein Druckangleich zwischen den Kammern findet statt. Unter Kenntnis der gemessenen Druckrandbedingungen wird die instationäre Kontinuitätsgleichung innerhalb des porösen Körpers gelöst. Der Transport muss mit der instationären Massenerhaltung beschrieben werden:

$$\varepsilon_{\text{offen}} \frac{\partial p}{\partial t} = - \frac{1}{RT} \frac{\partial N^{\text{Perm}}(B)}{\partial x} \quad (3-11)$$

Durch Vergleich des gemessenen Druckverlaufs mit modellhaft berechneten Druckverläufen werden die gesuchten Parameter bestimmt (z. B. [47] (halboffen), [48] (geschlossen)).

3.2.1.4 Vergleich der Betriebsvarianten

Vor- und Nachteile zwischen stationären und instationären Permeationsmessungen gleichen denjenigen der Diffusionsmessungen. Das einfach auszuwertende stationäre Experiment ermöglicht nicht die Ermittlung des Transports in den Sackporen oder der Mikroporosität des porösen Körpers. Hierzu muss das instationäre Experiment herangezogen werden. Aufgrund der abzubildenden stationären Prozesse in der Gasverteilerschicht der Kathode in der Brennstoffzellensimulation reicht die Durchführung von stationären Experimenten aus. Die stationären Permeationsexperimente können sich bei der Durchführung zeitaufwendig gestalten, erfordern gegenüber den instationären Experimenten aber eine weniger aufwendige Auswertung [28].

3.2.2 Verfahren nach *Fott* und *Petrini*

Das Permeationsexperiment nach *Fott* und *Petrini* stellt eine Version eines geschlossenen, quasistationären Permeationsexperiments dar [33]. Der Gasfluss durch die poröse Probe wird durch Messung der zeitlichen Entwicklung eines vor Start der Messung aufgeprägten Differenzdrucks zwischen den beiden Kammern ermittelt. Die Messzelle stellt einen modifizierten Aufbau nach *Ridgen* [49] und *Blane* [50] dar.

Das Messprinzip der Permeationsmessung wird im folgenden Abschnitt vorgestellt. Versuchsaufbau und -durchführung werden anschließend erläutert. Abschließend wird die Auswertung der Messungen dargestellt. Es werden solche Punkte aufgeführt, auf die bei der Modifikation des Permeationsexperiments Bezug genommen wird.

3.2.2.1 Prinzip des Versuchs

Abbildung 3-6 zeigt die Idee der Permeationsmessung nach *Fott* und *Petrini* [33]. Das Versuchsprinzip beruht zum einen auf der Gleichheit des Volumens von oberer V_O und unterer Kammer V_U . Der mittlere Druck $\bar{p}(t)$ in der porösen Probe ist dann über die Dauer der Messung konstant. Zum anderen bedient es sich des mathematischen Ausdrucks des Flusses

3 Experimente zur Charakterisierung poröser Schichten

$N^{Perm}(t)$ in integraler Form, gewonnen anhand eines Permeabilitätskoeffizienten, der linear in dem Druck $p(t)$ formuliert ist, $B(t) = a + b \cdot p(t)$. Der Fluss $N^{Perm}(t)$ ist dann das Produkt aus bekannten Größen und dem gesuchten Permeabilitätskoeffizienten von ebenfalls mittlerem Druck, $N(t) \sim B(\bar{p}(t))$. Diese beiden Merkmale führen zu einem konstanten Wert des Permeabilitätskoeffizienten B über die Dauer der Messung und ermöglichen so eine einfache Auswertung des Experiments, erläutert in Abschnitt 3.2.2.4.

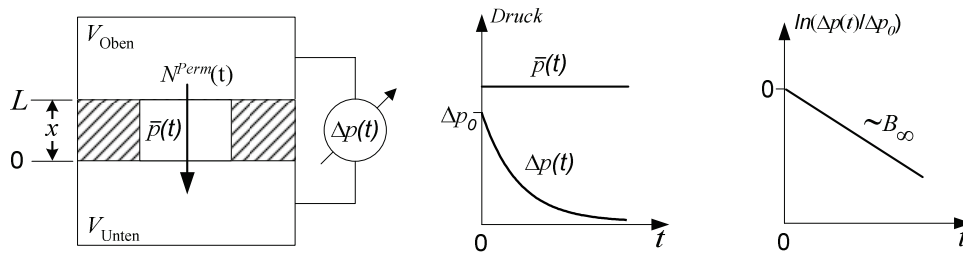


Abbildung 3-6: Darstellung des Messprinzips der quasistationären Permeationsmessung nach Fott und Petrini [33].

Beide Kammern sind mit Gas einer einzigen Komponente bei einem Absolutdruck p_0 gefüllt, dargestellt auf der linken Seite in Abbildung 3-6. Zwischen den beiden Kammern wird eine gegenüber dem Absolutdruck p_0 kleine Druckdifferenz Δp_0 aufgeprägt, $\Delta p_0 \ll p_0$. Druckausgleich findet mittels eines Flusses $N^{Perm}(t)$ zwischen den beiden Kammern statt.

Der Differenzdruck $\Delta p(t)$ nimmt exponentiell ab, dargestellt in der Mitte der Abbildung 3-6 in der unteren Hälfte des Diagramms. Aufgrund der Gleichheit der Volumina bleibt der mittlere Druck in der Probe $\bar{p}(t)$ aber konstant. Der konstante mittlere Druck $\bar{p}(t)$ in der Probe führt zu einem ebenfalls konstanten Permeabilitätskoeffizienten $B(\bar{p}(t) = const) = const =: B_\infty$. Das Subskript ∞ deutet den Wert von B für $t \rightarrow \infty$ an. Der zeitlich konstante Permeabilitätskoeffizient B_∞ erlaubt die mathematische Formulierung der zeitlichen Entwicklung des gemessenen Differenzdrucks $\Delta p(t)$ in der Form:

$$\ln\left(\frac{\Delta p(t)}{\Delta p_0}\right) = -(\text{bekannte Größen}) \cdot B_\infty \cdot t \quad (3-12)$$

Die gesuchte Größe des Permeabilitätskoeffizienten B_∞ ist somit durch Messung der Druckdifferenz $\Delta p(t)$ und einfacher linearer Regression berechenbar. Eine algebraische Ausformulierung des Permeabilitätskoeffizienten B_∞ erlaubt darüber hinaus die Ermittlung der in dem Permeabilitätskoeffizienten enthaltenen Transportparameter als von den experimentellen Bedingungen Druck, Temperatur und Gasart unabhängige Größen. Die Ausformulierung des Permeabilitätskoeffizienten wird in Abschnitt 3.2.2.4 anhand des Ausdrucks (2-25) des MTPM, Seite 17, aufgeführt.

3.2.2.2 Versuchsaufbau

Der Aufbau des Permeationsexperiments nach Fott und Petrini [33] ist in Abbildung 3-7 als Fließbild (a) und als Aufnahme des Experiments (b) dargestellt. Dargestellt ist die Permea-

tionszelle mit Probenhalter für Proben der Pellet-Geometrie. Das Einbringen der Probe in den Probenhalter und der Probenhalter selbst ist in Abschnitt 3.1.2.2 und Abbildung 3-4 dargestellt. Der übrige Aufbau und die Durchführung der Messung unterscheiden sich ebenso wie im Diffusionsexperiment nicht bei Messungen an Pellets oder Kathodenschichten. Der Probenhalter in Abbildung 3-4, Position (1) und Teilbild (c), stellt das einzige auszutauschende Merkmal zwischen Messungen an Pellets und Kathodenschichten dar. Der Aufbau des Probenhalters zur Vermessung der Kathodenschichten ist in Abschnitt 4.2 beschrieben. Die angegebenen Werte von Spülrate und -dauer gelten für die Messung von Pellets und Kathodenschichten.

Das für die Messung benutzte Gas wird durch die Stellung der Sperrventile V1 – V3 gewählt. Die Durchflussraten zum Spülen und zum Füllen der Kammern werden mit dem Massendurchflussregler DR (Fa. Bronkhorst, 10nl/min, N2) eingestellt. Mit Hilfe der Ventile V4 bis V8 werden die Vorgänge Spülen, Differenzdruckaufprägen und Messen eingestellt. Das Dosierventil DV1 dient zur Feinregulierung des Gasstroms bei Aufprägen der Druckdifferenz, das Dosierventil DV2 zum kontrollierten Ablassen des Absolutdrucks. Mit Hilfe des Druckmessers P (Fa. FoxBoro D0135ND) wird der Überdruck in der Apparatur gegenüber dem Umgebungsdruck erfasst. Unter Zunahme des Umgebungsdrucks wird der Absolutdruck in der Apparatur bestimmt. Der Differenzdruckmesser DP (Fa. MKS, 220C) dient zur Aufzeichnung der zeitlichen Entwicklung der Druckdifferenz $\Delta p(t)$. Der Anschluss der einzelnen Komponenten des Aufbaus untereinander besteht aus GyroLok[®]-Verbindungen.

3.2.2.3 Versuchsdurchführung

Die Gase He, H₂ und N₂ werden zur Bestimmung der Permeabilitätskoeffizienten eingesetzt. Für jedes Gas wird die nachfolgend beschriebene Messprozedur durchgeführt.

Obere und untere Kammer werden mit dem gewählten Gas gespült. Hierbei sind die Ventile V4 – V8 und DV2 geöffnet. Die Spüldauer beträgt 3 Minuten. Die Spülrate beträgt 4 l/min (N2). Nach Abschluss des Spülvorganges werden die Ventile V7 bis V8 geschlossen. Die Kammern werden auf 5 bar Überdruck gefüllt. Mit zusätzlich geschlossenem Ventil V4 wird die Anlage auf Dichtheit überprüft. Anschließend wird das gewünschte absolute Druckniveau $1 < p_0 < 5$ bar mit Hilfe des Dosierventils DV2 abgesenkt; Ventile V7 und V8 sind hierbei geöffnet. Bei geschlossenen Ventilen V6 bis V8 wird mit Hilfe des Dosierventils DV1 eine Druckdifferenz von $\Delta p_0 = 60$ mbar auf die obere Kammer aufgeprägt. Sobald diese erreicht ist, werden Ventile V4 und V5 geschlossen, die Messung beginnt. Der zeitliche Verlauf der Druckdifferenz $\Delta p(t)$ wird 2 Minuten lang mit einer Messwerterfassung aufgezeichnet. Abschließend wird der Druck p_∞ ermittelt. Hierzu werden die Ventile V5 und V6 geöffnet und der Wert des Druckmessers P erfasst.

Diese Messprozedur wird bei Absolutdrücken von 5, 4, 3, 2, und 1 bar durchgeführt. Unter Verwendung aller drei Gase ergeben sich insgesamt 15 Messungen der Druckdifferenz $\Delta p(t)$ und damit 15 Werte des Permeabilitätskoeffizienten B_∞ .

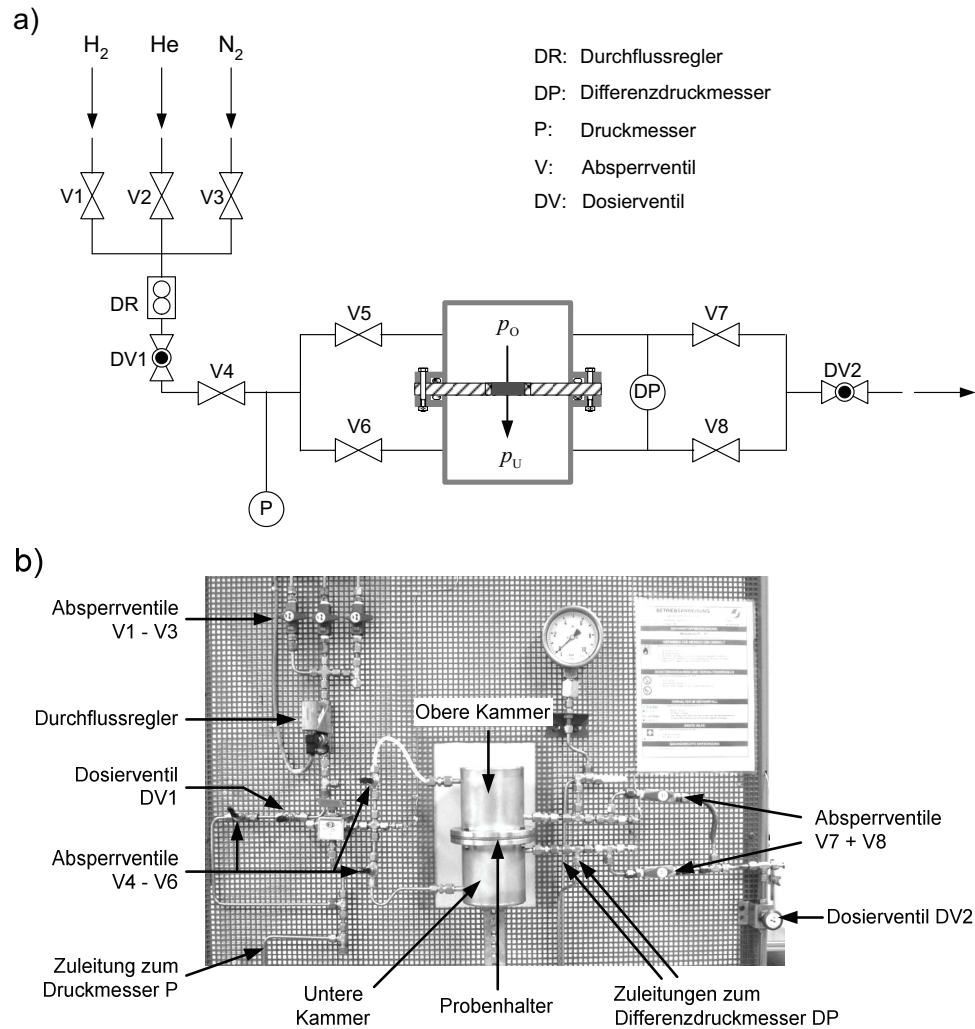


Abbildung 3-7: Fließbild und Aufnahme des Permeationsversuchs nach Fott und Petrini [33].

3.2.2.4 Auswertung der Messungen

Fott und *Petrini* geben einen Zusammenhang zwischen gemessener Druckdifferenz $\Delta p(t)$ und dem gesuchten Permeabilitätskoeffizient B_∞ an, welcher zur Auswertung der Messung benötigt wird [33]. Dieser Zusammenhang wurde in Ausdruck (3-12) angedeutet. Bei der Ableitung dieses Zusammenhangs treten in zwei Zwischenschritten Größen auf, die sich bei der Verwendung der in Kapitel 4 vorgestellten Probenhalter zur Vermessung der Kathodenschichten ändern.

Aus diesem Grund sind im nachfolgenden Abschnitt 3.2.2.4.1 diejenigen Zwischenschritte aufgeführt, auf die bei der Modifikation des Probenhalteraufbaus Bezug genommen wird. Im darauffolgenden Abschnitt 3.2.2.4.2 ist die Bestimmung der Transportparameter anhand des am Ende der Ableitung stehenden Ausdrucks erläutert. In Abschnitt 3.2.2.4.3 werden Anmer-

kungen zu denjenigen Größen gegeben, die sich bei Messungen an Kathodenschichten ändern.

3.2.2.4.1 Zwischenschritte der Ableitung

Der Ausdruck (2-25) des Permeabilitätskoeffizienten des MTPM, aufgeführt in Abschnitt 2.3.2 auf Seite 17, lautet:

$$B = \psi \cdot \langle r \rangle \cdot D^{*K} + \frac{\psi \langle r^2 \rangle}{8\eta} \cdot p \quad (3-13)$$

Die Indizierung der Komponente i wurde weggelassen, ebenso das Subskript t für den Absolutdruck. Es werden keine Gemische betrachtet. Die molare Flussdichte $N^{Perm}(t)$ kann nach örtlicher Integration über den porösen Körper aufgrund der Linearität des Permeabilitätskoeffizienten in p geschrieben werden als:

$$N^{Perm}(t) = \frac{1}{L} \cdot \frac{1}{RT} \cdot B(\bar{p}(t)) \cdot \Delta p(t) \quad (3-14)$$

Aufgrund der Abgeschlossenheit des Kammersystems kann die Änderung der zeitlichen Entwicklung der Druckdifferenz $\Delta p(t)$ geschrieben werden als:

$$\frac{d}{dt} \Delta p(t) = -\frac{A}{L} \cdot R \cdot T \cdot \frac{(V_o + V_u)}{V_o \cdot V_u} \Delta p(t) \cdot B_\infty [1 - \gamma] \quad (3-15)$$

$$\text{mit } B_\infty = B(p_\infty) \text{ und } p_\infty = p(t \rightarrow \infty) = p_0 + \frac{V_o}{V_o + V_u} \Delta p_0, \quad (3-16)$$

$$\text{und } \gamma = \Delta p \cdot \frac{1}{p_\infty} \cdot \frac{V_o - V_u}{2(V_o + V_u)} \quad (3-17)$$

B_∞ kennzeichnet den Wert des Permeabilitätskoeffizienten B (3-13) nach vollständigem Druckausgleich zwischen den Kammern. p_∞ kennzeichnet diesen Druckzustand. p_0 ist der Absolutdruck in beiden Kammern vor Aufprägen der Druckdifferenz auf die obere Kammer. Δp_0 ist die aufgeprägte Druckdifferenz zum Zeitpunkt $t=0$. Der Ausdruck γ kann für den experimentellen Aufbau und die in Abschnitt 3.2.2.3 aufgeführten Drücke gegenüber 1 vernachlässigt werden. Diese Abschätzung ist in Anhang 10.2.3 aufgeführt. Gleichung (3-15) kann dann nach zeitlicher Integration geschrieben werden:

$$\ln \left(\frac{\Delta p(t)}{\Delta p_0} \right) = -\frac{A}{L} \cdot \frac{V_o + V_u}{V_o \cdot V_u} \cdot B_\infty \cdot t \quad (3-18)$$

3.2.2.4.2 Auswertung der Messung

Gleichung (3-18) verknüpft den gesuchten Permeabilitätskoeffizienten B_∞ linear mit dem gemessenen Verlauf der logarithmierten Druckdifferenz $\Delta p(t)$. Dieser Verlauf ist schematisch auf der rechten Seite der Abbildung 3-6 auf Δp_0 normiert und logarithmiert dargestellt. Tatsächlich zeigen die experimentellen Daten in dieser Auftragung einen linearen Verlauf.

Der Permeabilitätskoeffizient B_∞ kann dann durch die Bestimmung der Steigung m des Kurvenverlaufs unter Kenntnis der geometrischen Größen V_O , V_U , A und L ermittelt werden:

$$B_\infty = -m \cdot \frac{L}{A} \frac{V_O V_U}{V_O + V_U} \quad (3-19)$$

Um darüber hinaus die in dem Permeabilitätskoeffizienten B_∞ enthaltenen Transportparameter zu bestimmen, wird der Permeabilitätskoeffizient gemäß des MTPM für $t \rightarrow \infty$ geschrieben:

$$\frac{B_\infty}{D^{*K}} = \left(\psi \langle r \rangle + \frac{\psi \langle r^2 \rangle}{8} \cdot \frac{p_\infty}{\eta D^{*K}} \right) \quad (3-20)$$

Hierzu wurde die Gleichung (3-13) durch den reduzierten Knudsen-Diffusionskoeffizienten D^{*K} dividiert, aufgeführt in Gleichung (2-7) auf Seite 8. Bei der Wahl von $p_\infty/(\eta \cdot D^{*K})$ als unabhängiger Variable stellt die modifizierte Bestimmungsgleichung (3-20) eine Geradengleichung dar, deren Achsenabschnitt und Steigung allein durch die gesuchten Produkte der Transportparameter $\psi \cdot \langle r \rangle$ und $\psi \cdot \langle r^2 \rangle$ bestimmt werden. Abbildung 3-8 zeigt diese Auftragung für Werte des Permeabilitätskoeffizienten B_∞ , ermittelt an einer Standardkathodenschicht mit den Gasen H_2 , He , N_2 für jeweils fünf Druckniveaus von $p_\infty = 1, 2, 3, 4$ und 5 bar Druck.

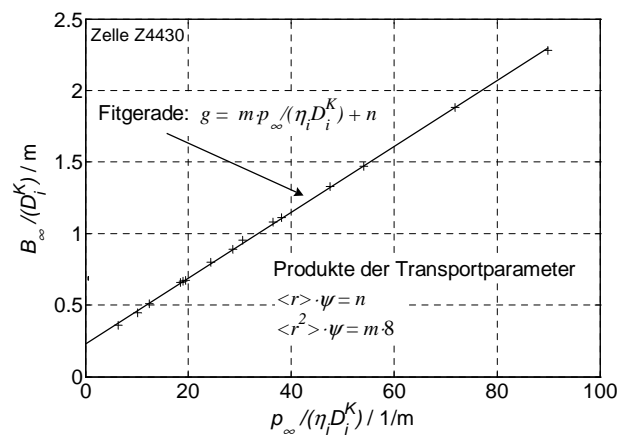


Abbildung 3-8: Bestimmung der Produkte der Transportparameter $\langle r \rangle \cdot \psi$ und $\langle r^2 \rangle \cdot \psi$ aus verschiedenen Werten des Permeabilitätskoeffizienten B_∞ .

Die Produkte der Transportparameter lauten:

$$\psi < r > = n \quad (3-21)$$

und

$$\psi < r^2 > = m \cdot 8 \quad (3-22)$$

3.2.2.4.3 Anmerkungen zu Messungen an Kathodenschichten

1. *Anmerkung:* Der zweidimensional und aus diesem Grund numerisch zu berechnende permeative Transport in den Kathodenschichten kann mit einem der Gleichung (3-14) ähnlichen Ausdruck beschrieben werden. Dieser Ausdruck ist in Abschnitt 5.4.4 erläutert. Aus den in Abschnitt 3.1.2.4 auf Seite 39 angegebenen Gründen wird zum Zweck der Vergleichbarkeit von Messungen an Pellets und Kathodenschichten Gleichung (3-14) in den normierten Volumestrom \dot{V} umgerechnet:

$$\dot{V}^{Perm}(t) = \frac{A_{Pellet}}{L} \cdot B(\bar{p}(t)) \cdot \Delta p(t) \cdot \frac{T_n}{T p_n} \quad (3-23)$$

Der einzige Unterschied zwischen Messungen an Pellets und an Kathodenschichten beläuft sich auf den ersten, die geometrischen Verhältnisse widerspiegelnden Faktor A_{Pellet}/L in Gleichung (3-23). Er wird durch einen geometrischen Faktor c_F ersetzt, welcher den Einfluss der Form des durchströmten Volumens auf den Transport erfasst. Der Faktor c_F ist in Abschnitt 5.4.4.1 in den Gleichungen (5-12) bis (5-16) auf den Seiten 77 und 78 angegeben.

2. *Anmerkung:* Bei dem Probenhalteraufbau für Kathodenschichten sind im Gegensatz zu dem Probenhalter für Pellets Freiräume innerhalb des Probenhalters vorhanden. Diese sind dem am Druckausgleich teilnehmenden Volumen von oberer und unterer Kammer zuzuschlagen. Aus diesem Grund ändern sich in Gleichung (3-17) die Werte der aufgeführten Volumengrößen. Die Änderungen sind jedoch so gering, dass die Vernachlässigung des Terms γ Bestand hat. Die Abschätzung für die Messungen an Kathodenschichten ist ebenfalls in Anhang 10.2.3 auf Seite 124 aufgeführt.

4 Modifikation des Probenhalteraufbaus

Die Charakterisierung des Transportverhaltens der Kathodenschichten erfordert die Modifikation des Probenhalters der Diffusions- und Permeationsexperimente. Aufgrund der geringen mechanischen Stabilität der dünnen Kathodenschichten können diese nicht als Einzelschicht hergestellt und in den Probenhalter eingebaut werden. Die Kathodenschicht lässt sich nur als Bestandteil der Zelle mechanisch handhaben.

Die Idee der Modifikation des Probenhalters wird in Abschnitt 4.1 begründet und erläutert. Sie besteht darin, mit Hilfe eines Dichtungselements, welches auf die Kathodenschicht gedrückt wird, kurze Pfade des Gases durch die Kathodenschicht zu ermöglichen. Der neue Aufbau des Probenhalters wird in Abschnitt 4.2 vorgestellt. Die Veränderungen dieses Aufbaus erfordert die Berücksichtigung folgender Aspekte:

Die Abmessungen des Dichtungselements müssen bekannt sein. Das Dichtungselement darf die Kathodenschicht nicht verformen. Auf diese beiden Aspekte wird in Abschnitt 4.3 eingegangen. Die neue geometrische Konfiguration des Stofftransports stellt ein dreidimensionales Problem dar und erfordert ein numerisches Lösungsverfahren zur Berechnung der Gasverteilung. Die numerische Berechnung des Gastransports ist in Kapitel 5 dargestellt.

4.1 Idee der Modifikation

Das Prinzip der Modifikation des Probenhalters ist in Abbildung 4-1 anhand der Schicht-dickenverhältnisse der Jülicher SOFC erläutert.

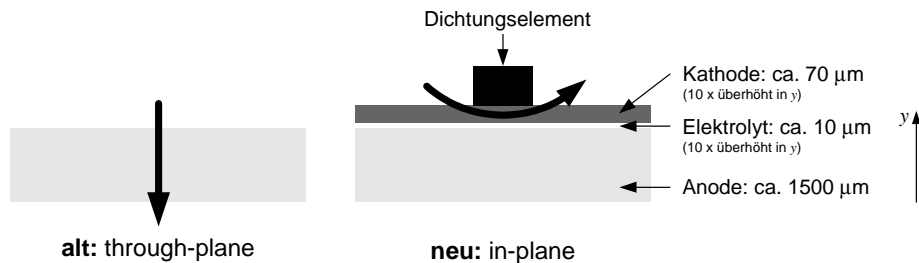


Abbildung 4-1: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Strömungskonfigurationen:
(links) through-plane: Durchströmung entlang der Achse gegenüberliegender Oberflächen.
(rechts) in-plane: Ein- und Austritt der Gase durch dieselbe Oberfläche der Schicht.

In Abbildung 4-1 ist auf der linken Seite schematisch eine Probe aus Anodensubstrat gezeigt. Aufgrund der mechanischen Stabilität des Anodensubstrats können aus ihm Proben verschiedener Geometrie herausgeschnitten werden. Als einzelne Schicht kann es dann entlang der y -Achse gegenüberliegender Oberflächen durchströmt werden. Diese Strömungskonfiguration wird als 'through-plane' bezeichnet. Sie ermöglicht einen einfachen Aufbau des Probenhalters und somit eine einfache, eindimensionale mathematische Beschreibung der Gasverteilung. Letztere wurde in den Abschnitten 3.1.2 und 3.2.2 vorgestellt.

Eine Kathodenschicht der Jülicher anodensubstratgestützten SOFC lässt sich aufgrund ihrer Dicke von ca 60 bis 80 μm nicht als einzelne Schicht herstellen. Sie erlangt erst als Bestandteil des Schichtverbundes der anodensubstratgestützten Zelle mechanische Stabilität und lässt sich nur im Zellenverbund weiter handhaben. Eine vereinfachte, schematische Darstellung des Schichtverbundes einer SOFC ist rechts in Abbildung 4-1 dargestellt. Zur Charakterisierung der Kathodenschicht muss ein Gasstrom durch diese geleitet werden. Aufgrund des gasdichten Elektrolyten bietet sich die Möglichkeit, mittels eines Dichtungselements, welches auf die Kathodenschicht gedrückt wird, das Gas auf einen Pfad durch die Kathodenschicht unterhalb des Dichtungselements zu zwingen. Hierbei verlässt das Gas die poröse Schicht durch diejenige Oberfläche, durch welche sie auch in die poröse Schicht eingetreten ist. Diese Vorgehensweise ermöglicht kurze Pfade durch die poröse Probe und somit die Vermessung sehr dünner Schichten.

Aus diesen Überlegungen folgt die Aufgabe, einen Probenhalter zu entwerfen, der es ermöglicht, mittels einer Dichtung die beiden zu der oberen und unteren Kammer gehörenden Gasräume derart voneinander zu trennen, dass ein hinreichend großer und einfach zu berechnender Gasstrom durch die Kathodenschicht erzeugt wird. Die Umsetzung dieser Aufgabe wird in dem folgenden Abschnitt 4.2 dargelegt. Ferner werden die Folgeaufgaben erläutert, welche sich aus dem neuen Aufbau ergeben. Der nachfolgend gezeigte Probenhalter ist die Weiterentwicklung eines Probenhalteraufbaus, der in der Abteilung 'Elektrochemie und Simulation SOFC' des IEF-3 zur Vermessung von geträgerten Schichten entwickelt wurde.

4.2 Probenhalter

Die Grundidee des modifizierten Probenhalters besteht darin, die Gase unterhalb einer kreisrunden Dichtung durch die Kathodenschicht strömen zu lassen. Auf diese Weise wird eine zylindersymmetrische und somit einfach zu berechnende Strömungsverteilung erzielt. Nachfolgend wird der Probenhalteraufbau zur Charakterisierung der Kathodenschichten beschrieben. Der Probenhalteraufbau zur Charakterisierung der Anodensubstrate in der quadratischen Zellenform ist bis auf die Maße, welche den Durchmesser und die Dicke der eingesetzten Flachdichtung betreffen, mit demjenigen des Probenhalteraufbaus der Kathodenschichten identisch. Er wird daher nicht gesondert aufgeführt.

4.2.1 Aufbau des Probenhalters

Eine Abbildung des Probenhalteraufbaus ist in Abbildung 4-2 dargestellt. Der Aufbau besteht aus einer oberen (1) und unteren (2) Probenhalterhälfte. In der unteren Hälfte des Probenhalters ist die Zelle (3) eingebettet. Auf die Kathodenschicht ist die kreisrunde Flachdichtung (4) positioniert. Ein O-Ring (7) dichtet den Aufbau gegenüber der umgebenden Atmosphäre ab. Ein Querschnitt des Probenhalteraufbaus entlang der gestrichelten Linie A-B ist in Abbildung 4-3 gezeigt:

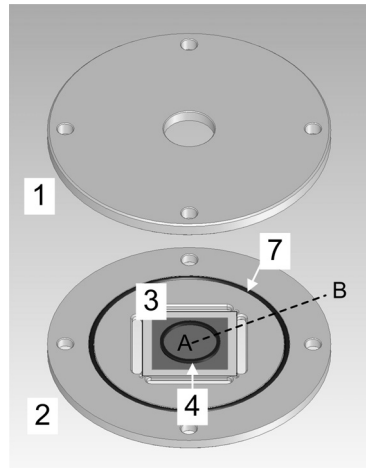


Abbildung 4-2: Wesentliche Bestandteile des Probenhalters: oberer Probenhalter (1), unterer Probenhalter (2), Zelle (3), Dichtungselement (4), O-Ring (7)

Der Verlauf des Gasstroms durch den Probenhalteraufbau ist anhand der Strömungsverhältnisse des Permeationsexperiments durch schwarze Pfeile kenntlich gemacht. Oberer (1) und unterer Probenhalter (2) liegen aufeinander. Die Zelle (3) ist in dem unteren Probenhalter (2) eingebettet. Die Kathodenschicht ist hierbei 25fach, der Elektrolyt 50fach überhöht. Die kreisrunde Flachdichtung (4) trennt die Gasräume der oberen (5) und unteren Kammer (6) voneinander. Nur durch einen Gasstrom durch die Kathodenschicht zwischen Dichtung und gasdichtem Elektrolyt kann Gas von der oberen in die untere, beziehungsweise von der unteren in die obere Kammer gelangen.

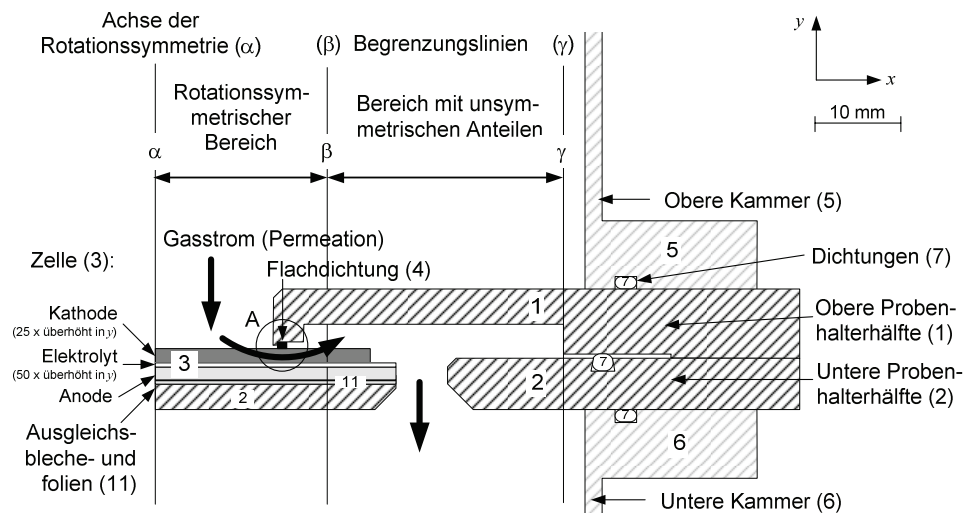


Abbildung 4-3: Schematischer Schnitt des Probenhalteraufbaus. Kathoden (25x) und Elektrolyt (50x) überhöht in y-Richtung.

Weitere Dichtungen (7) trennen die Gasräume von oberer (5) und untere Kammer (6) von der Umgebungsluft ab. Der Probenhalteraufbau ist aufgrund der quadratischen Zellenform nur in einem eingeschränkten Bereich rotationssymmetrisch. Dieser Bereich wird durch die Achse der Rotationssymmetrie (α) bis zur Begrenzungslinie (β) markiert. Die Begrenzungslinien (β) und (γ) kennzeichnen den Bereich mit unsymmetrischen Anteilen.

Der gesamte Aufbau aus Probenhalter und Kammern wird durch Verschraubung zusammengefügt, bis Kammern und Probenhalterhälften direkt aufeinanderliegen. Unter Berücksichtigung der Dicke der gesamten Zelle kann mit Hilfe von Ausgleichsblechen und -folien (11) die vertikale Position der Zelle in dem Aufbau vorgegeben werden. Auf diese Weise wird das Maß der Stauchung der Dichtung (4) gewählt. Die Stärke des Anpressdrucks der Dichtung (4) ist somit weggesteuert. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird als Maß für den Anpressdruck die relative Stauchung s_r verwendet.

Die Bemaßung des oberen und unteren Teils des Probenhalters ist in Anhang 10.3.1 in Abbildung 10-3 gezeigt; die Bemaßung des oberen Teils des Probenhalters zur Charakterisierung der Anodensubstrate in Zellenform ist in Abbildung 10-4 aufgeführt. Der untere Teil des Probenhalters ist für Kathodenschichten und Anodensubstrate in Zellenform identisch.

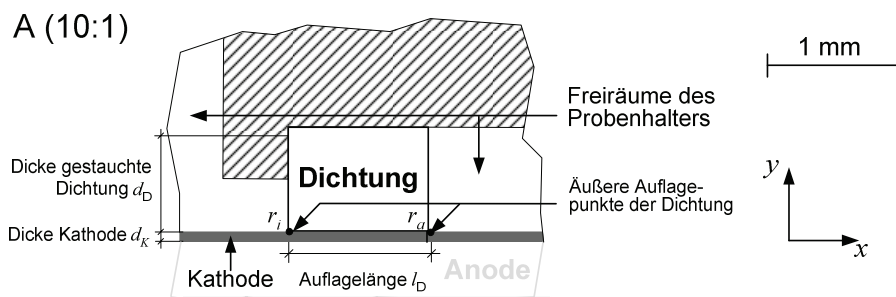


Abbildung 4-4: Maßstabsgetreuer Ausschnitt (A) um den Auflagebereich des Dichtungsringes aus Abbildung 4-3. Der Elektrolyt ist nicht abgebildet.

In Abbildung 4-4 ist eine maßstabsgetreue Ausschnittsvergrößerung A um den Auflagebereich des Dichtungselement gezeigt. d_K ist die Dicke der Kathodenschicht. Die Auflagenlänge l_D kennzeichnet den Abstand zwischen den beiden äußeren Auflagepunkten r_i und r_a der Dichtung. d_D ist die Dicke der gestauchten Dichtung.

4.2.2 Verwendete Dichtungen

Gestanzte Flachdichtungen werden als trennendes Element zwischen oberem und unterem Gasbehälter bei der Charakterisierung der Kathodenschichten benutzt. Eine Aufnahme dieser Dichtungen ist auf der linken Seite in Abbildung 4-5 gezeigt.

Auf der linken Seite ist die Dichtung zur Charakterisierung der Kathodenschichten abgebildet. Der Innendurchmesser beträgt $\varnothing_i = 28$ mm, der Außendurchmesser $\varnothing_a = 30$ mm. Die Dichtungen wurden von der Firma Schlösser aus schwarzem EPDM-Platten (Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk) der Dicke $d_D = 1$ mm und der Härte 60 Shore A gestanzt. Im wei-

teren Verlauf der Arbeit werden die inneren und äußeren Radien $r_i = 14 \text{ mm}$ und $r_a = 15 \text{ mm}$ als Größenmaß verwendet.

Der Einsatz von Dichtungen mit geringer Wandstärke von 1 mm war notwendig, um einen kurzen Pfad der Gase durch die Kathodenschicht zu ermöglichen und den Transportwiderstand zu minimieren. Auf diese Weise konnten hinreichend große diffusive Gasflüsse durch die dünne Kathodenschicht erzielt werden.

Bei der Charakterisierung der Anodenschichten wurden selbstgestanzte Dichtungen aus 2 mm starken EPDM-Platten der Härte Shore 50 A benutzt. Der Innendurchmesser beträgt $\varnothing_i = 18 \text{ mm}$, der Außendurchmesser $\varnothing_a = 22 \text{ mm}$. Auf der rechten Seite der Abbildung 4-5 ist diese Variante der Dichtung gezeigt.

Die eingestellten relativen Stauchungen betragen bei den Experimenten zur Untersuchung der Kathodenschicht $s_r = 0,25$, bei den Untersuchungen der Anodenschichten $s_r = 0,17$. Die Dichtungen wurden bei diesen Stauchungen auf Dichtheit überprüft.

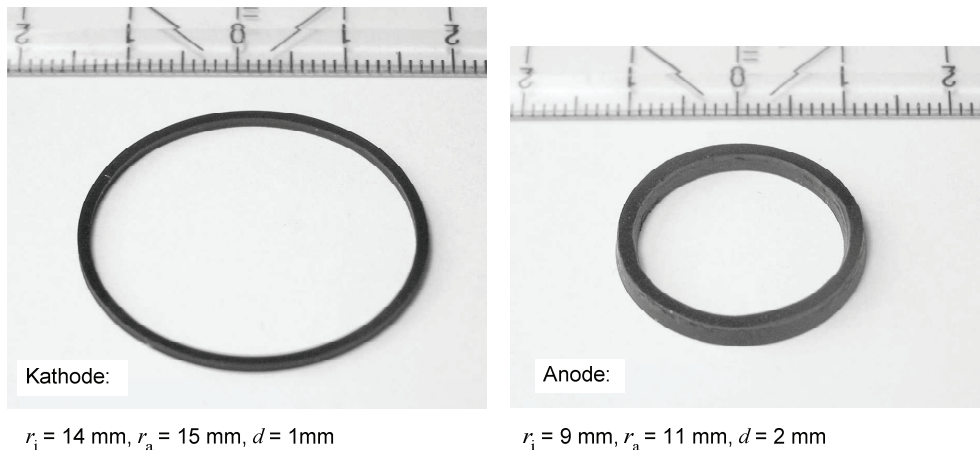


Abbildung 4-5: Eingesetzte Flachdichtungen zur Charakterisierung des Transportverhaltens von Kathodenschicht (links) und Anodenschicht (rechts). Nominale Größenangaben.

4.2.3 Einfluss von Auflagelänge und Schichtdicke auf die Transportparameter

Die Dicke d_K der untersuchten Kathodenschichten variierte mit maximal $\pm 5 \mu\text{m}$ um den Mittelwert der Schichtdicken von $71 \mu\text{m}$. Weiterhin verformt sich die Dichtung mit zunehmender Stauchung, welche die Position der äußeren Auflagepunkte r_i und r_a und somit die Auflagelänge l_D verändert. Die zugehörigen Größen können dem unteren Teil der Abbildung 4-4 entnommen werden. Schichtdicke d_K und Auflagelänge l_D bestimmen maßgeblich den Transportwiderstand des Gases durch den Probenhalter und haben starken Einfluss auf die Größe der ermittelten Transportparameter.

Der Einfluss von Variationen der Schichtdicke d_K und der Auflagelänge l_D auf die Transportparameter wurde in einer Sensitivitätsanalyse untersucht. Die Analyse wurde anhand einer Standardgeometrie für die Charakterisierung der Kathodenschichten durchgeführt: Die

Schichtdicke d_K der Kathode beträgt hierbei 70 μm , welches dem Mittelwert der untersuchten Schichten entspricht. Die Auflagepunkte sind $r_i = 14\text{ mm}$ und $r_a = 15\text{ mm}$, welche ebenfalls den dort verwendeten Dichtungen entsprechen. Die Dicke der gestauchten Dichtung beträgt $d_D = 0,8\text{ mm}$. Die Auflagelänge wurde um bis zu $\pm 20\%$ variiert, die Schichtdicke um bis zu -20% . Die Berechnungen des Transports wurden mit dem in Kapitel 5 erläuterten numerischen Modell des modifizierten Probenhalteraufbaus durchgeführt.

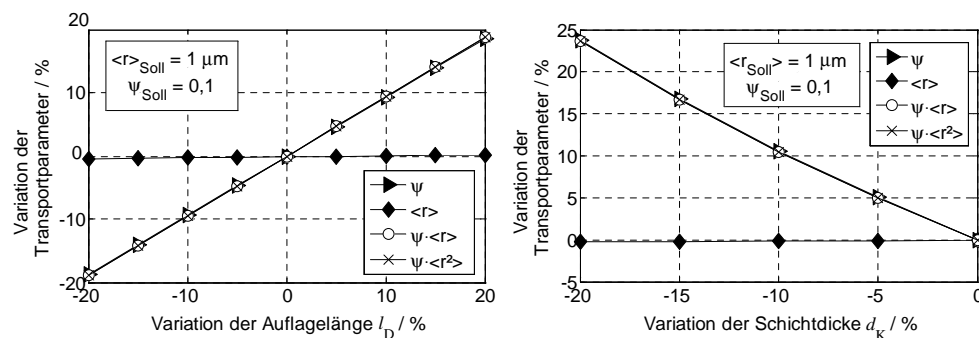


Abbildung 4-6: Änderung der Transportparameter ψ und $\langle r \rangle$ und der Produkte $\psi \cdot \langle r \rangle$ und $\psi \cdot \langle r^2 \rangle$ auf Variation der Auflagelänge l_D (links) und der Kathodenschichtdicke d_K (rechts)

In Abbildung 4-6 ist auf der linken Seite die prozentuale Änderung der Transportparameter ψ und $\langle r \rangle$, ermittelt anhand des Diffusionsexperiment, und der Produkte $\psi \cdot \langle r \rangle$ und $\psi \cdot \langle r^2 \rangle$, ermittelt anhand des Permeationsexperiments, bei Variation der Auflagelänge l_D dargestellt. Rechts ist die prozentuale Änderung der identischen Transportparameter bei Variation der Schichtdicke d_K gezeigt. Der Parameter ψ und die Produkte $\psi \cdot \langle r \rangle$ und $\psi \cdot \langle r^2 \rangle$ ändern sich näherungsweise direkt proportional bei Variation von Auflagelänge und Schichtdicke; der Parameter $\langle r \rangle$ bleibt näherungsweise konstant.

4.3 Bestimmung der Modellgeometrie

Die Auswertung der Messungen in der 'in-plane'-Konfiguration erfordert gegenüber der in den Abschnitten 3.1.2 und 3.2.2 vorgestellten 'through-plane'-Konfiguration die Berücksichtigung zweier zusätzlicher Aspekte bei der Festlegung der vom Transport betroffenen Geometrie.

Zum einen müssen die äußeren Auflagepunkte der Dichtung bestimmt werden. Die Auflagelänge der Dichtung bestimmt die Größe des Gasflusses mit und besitzt damit Einfluss auf die ermittelten Transportparameter. Die äußeren Auflagepunkte sind im unteren Teil der Abbildung 4-4 gezeigt. Die Bestimmung der Auflagepunkte ist in Abschnitt 4.3.1 beschrieben. Zum anderen muss die Kathodenschicht auf mögliche Eindrücke der Dichtung untersucht werden. Erste Versuche an Kathodenschichten mit O-Ringen aus Perbunan der Härte 70 Shore A als Dichtungen zeigten, dass sich die Dichtungsringe teilweise in die Kathodenschicht eindrückten. Drückt sich die Dichtung in die Kathodenschicht ein, verringert sich zum einen die Dicke und damit der Querschnitt der Schicht, welche für den Gastransport zur Verfügung steht; zum anderen wird die poröse Struktur dabei verdichtet und die Mikrostruktur des Gefüges verändert. In Abschnitt 4.4 wird aus diesem Grund beschrieben, wie die Ober-

fläche der untersuchten Kathodenschichten nach Durchführung der Diffusions- und Permeationsexperimente auf Verformung untersucht wird.

4.3.1 Bestimmung der Auflagelänge der Dichtung

Aufgrund der Empfindlichkeit der Parameter ψ , $\psi \cdot \langle r \rangle$ und $\psi \cdot \langle r^2 \rangle$ gegenüber der Auflagelänge wird nicht mit der nominalen Auflagelänge des Herstellers gerechnet, sondern die Auflagelänge der Dichtungen in Abhängigkeit der Stauchung vermessen. So entspricht einer prozentualen Änderung der Auflagelänge, und somit auch dieser drei Parameter, von 10 % einer Abweichung von den nominalen Innen- und Aussenradien um jeweils nur 0,05 mm. Innerer und äußerer Radius der selbstgestanzten Dichtungen weichen mit dem bloßen Auge erkennbar von den nominalen Radien ab; der von Hand durchgeführte Stanzprozess führt zu einer sich leicht verjüngenden Dichtungswand.

Das Verformungsverhalten der Dichtung wird an einem gesondertem Testaufbau vor den eigentlichen Transportmessungen bestimmt. Die zu untersuchende Dichtung wird zwischen einer Aluminium- und einer Glasplatte gestaucht. Fotografien der gestauchten Dichtung werden anschließend mit Hilfe einer quantitativen Bildanalyse ausgewertet. Durch Ermittlung der Kreisflächen, welche durch die innere und äußere Berandung der Dichtung eingeschlossen sind, werden innerer und äußerer Radius bestimmt.

Nachfolgend werden zunächst die Ergebnisse des Stauchungsverhaltens vorgestellt. Anschließend wird der Versuchsaufbau und die Auswertung der Bildaufnahmen erläutert. Abschließend wird die Vorgehensweise erläutert, mit welcher die untersuchten Kathodenschichten auf Verformung untersucht wurden.

4.3.1.1 Ergebnisse

Die Änderung des inneren r_i und äußeren Radius r_a einer bei der Charakterisierung der Kathodenschichten verwendeten Dichtungen ist links in Abbildung 4-7 als Funktion der relativen Stauchung s_r dargestellt. Die nominalen Werte für inneren r_i und äußeren Radius r_a sind $r_i = 14$ mm und $r_a = 15$ mm. Es zeigt sich eine zu erwartende Verbreiterung der Dichtung. Der innere Radius verkleinert sich, der äußere Radius vergrößert sich.

Die linke Darstellung der Abbildung 4-7 dient zur Erstellung des Modellierungsgebietes: Nach Vorgabe der im Experiment eingestellten Stauchung s_r werden innerer und äußerer Radius interpoliert und in der Modellgeometrie berücksichtigt.

Die rechte Darstellung der Abbildung 4-7 erlaubt es den Einfluss der Verformung der Dichtung auf die ermittelten Transportparameter einzuschätzen. Die Auflagelänge l_D ändert sich zum Beispiel bei einer Stauchung von $s_s = 0,25$ gegenüber dem nominalen Wert von $l_D = 1$ mm auf $l_D = 1,18$ mm. Dies entspricht einer Änderung des Parameters ψ um ebenfalls circa 18 %.

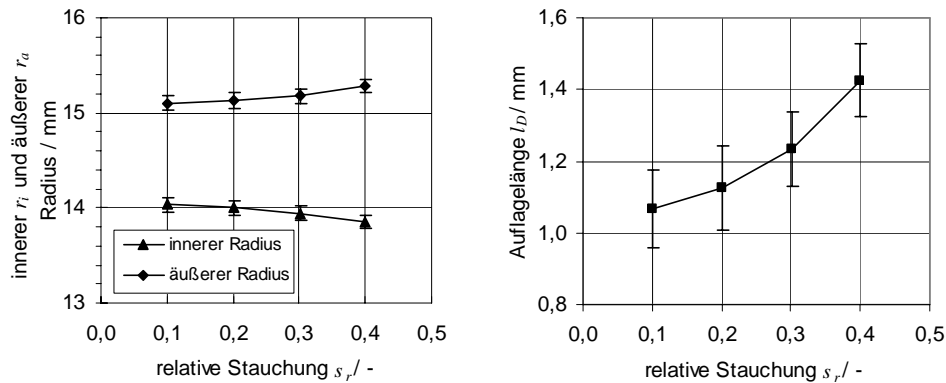


Abbildung 4-7: links: innerer und äußerer Radius als Funktion der Stauchung; rechts: Auflagelänge als Funktion der Stauchung.

Für die Charakterisierung der Kathodenschichten wurden insgesamt drei Dichtungen mit den nominalen Werten von $r_i = 14$ mm, $r_a = 15$ mm und einer Dicke von $d_D = 1$ mm verwendet. Alle drei Dichtungen zeigen ein nahezu identisches Verformungsverhalten. Die zugehörige Abbildung 10-5 ist in Anhang 10.3.2 dargestellt.

Für die Messungen der Anodenschichten, welche zur Plausibilitätsprüfung der Modifikation der Experimente durchgeführt wurden, wurde eine selbstgestanzte Dichtung mit den nominalen Maßen $r_i = 18$ mm, $r_a = 22$ mm und einer Dicke von $d_D = 2$ mm benutzt. Das zugehörige Diagramm ist ebenfalls in Abbildung 10-5 aufgeführt.

4.3.1.2 Versuchsaufbau

Die Dichtung wird zwischen eine 11 mm starke Aluminiumplatte und eine 15 mm starke Glasplatte aus Borofloat® 33 [51] gelegt. In Abbildung 4-8 ist eine Skizze der Stauchungseinrichtung gezeigt. Der Abstand zwischen den Platten und damit die gewählte Stauchung der Dichtung wird mit Fühlerlehre-bändern eingestellt.

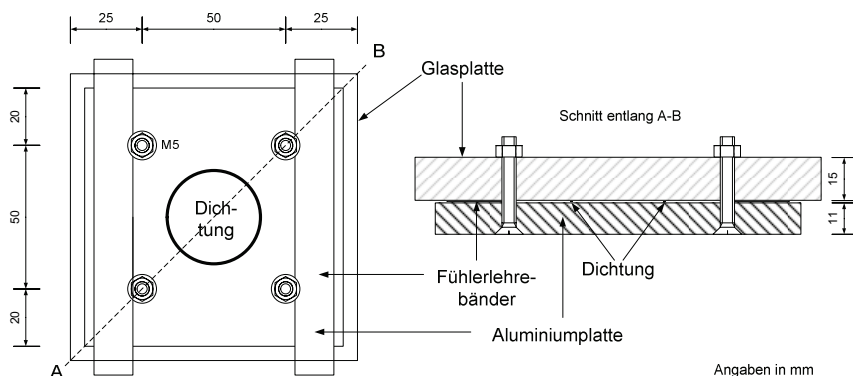


Abbildung 4-8: Maßstabsgetreue Skizze der Stauchungseinrichtung mit eingelegter Dichtung zur Charakterisierung der Kathodenschichten. Links: Aufsicht. Rechts: Schnitt entlang der Diagonalen A-B.

Aluminium wurde gewählt, weil dieses poliert eine spiegelnde Oberfläche erhält, welche die Ausleuchtung der Dichtung für die Aufnahmen erleichtert. Borofloat® wurde als Glas gewählt, weil es eine gute optische Transparenz und aufgrund des Herstellungsverfahrens eine hohe Planität besitzt. Eine Skizze der Stauchungseinrichtung ist in Abbildung 4-8 gezeigt. Eingelegt ist eine Dichtung, welche bei den Messungen der Kathodenschichten verwendet wurde.

Eine schematische Darstellung des gesamten Teststands ist auf der linken Seite von Abbildung 4-9 gezeigt, auf der rechten Seite eine Aufnahme des Teststands. Vier LEDs (Luxeon®, 1 Watt, warmweiß, Fa. Lumileds® Lightning [52]) leuchten die gestauchte Dichtung seitlich mit einem möglichst flachen Winkel aus. Die an der Glasplatte aufliegende Dichtung setzt sich dann dunkel von den seitlichen Rändern ab und erlaubt so eine Identifikation der äußeren, noch aufliegenden Berandung der Dichtung. Ein Laborlift dient zur vertikalen Justage der Stauchungsvorrichtung, eine Digitalkamera (FinePix S7000 Fa. Fujifilm) liefert die Bilder zur weiteren Auswertung.

Die LEDs strahlen nur im sichtbaren Bereich des Lichts. Dies verhindert ein Erwärmen der Dichtung zwischen Glas- und Aluminiumplatte und beugt so einer möglichen Änderung des Verformungsverhalten aufgrund von Erwärmung vor. Die LEDs stellen für diesen Zweck eine kostengünstige Alternative zu herkömmlichen Labor-Kaltlichtquellen dar.

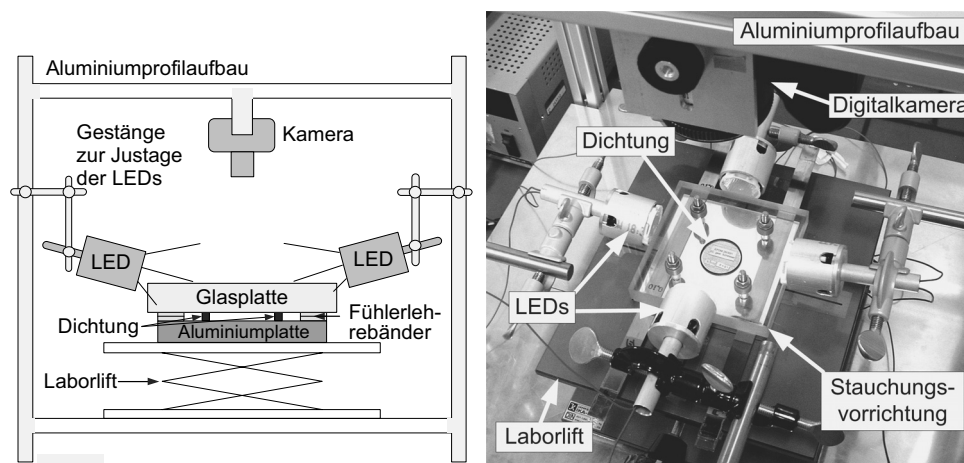


Abbildung 4-9: Links: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Ermittlung des Verformungsverhaltens der Dichtungen. Rechts: Aufnahme des Versuchsaufbaus.

4.3.1.3 Auswertung der Aufnahmen

Der innere und äußere Radius der gestauchten Dichtung wird durch Ausmessen der zu der inneren und äußeren Berandung der Dichtung gehörenden Kreisfläche berechnet.

Eine Aufnahme der ausgeleuchteten Dichtung mit eingeschlossenem Milimetermaßstab ist in Abbildung 4-10 a) gezeigt. Die Oberfläche der Dichtung setzt sich dunkel von den seitlichen Wänden der Dichtung und dem Hintergrund ab. In den Abbildung 4-10 b) und c) sind jeweils Ausschnittsvergrößerungen der Oberfläche dargestellt.

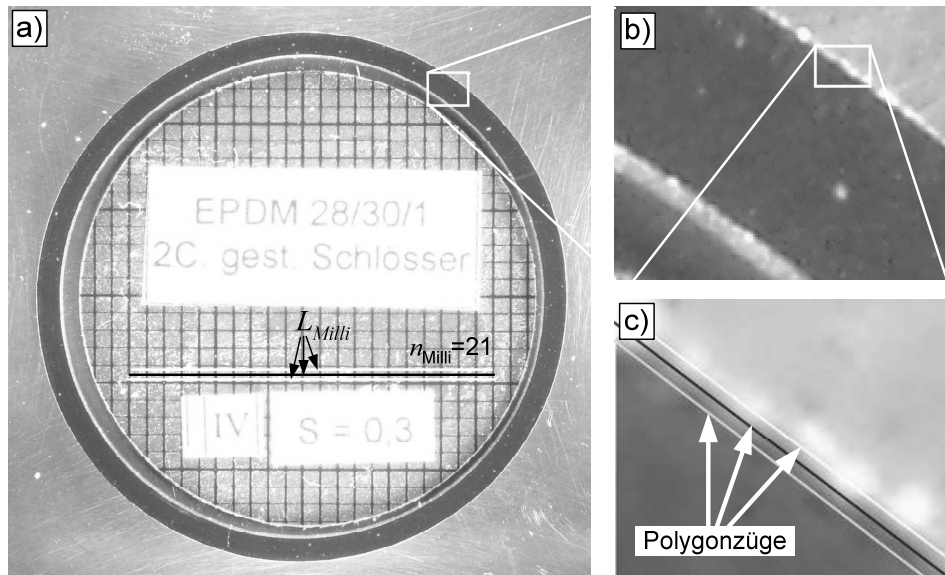


Abbildung 4-10: a) Aufnahme der gestauchten und ausgeleuchteten Dichtung bei einer relativen Stauchung von $s_r = 0,3$. b) Ausschnittsvergrößerung aus a). c) Ausschnittsvergrößerung aus b): schwarzer Polygonzug: Ermittlung der äußeren Berandung der Dichtung, weiße Polygonzüge: Erfassung der Ungenauigkeit des Messverfahrens.

Die innere und äußere Berandung wird mit einem Polygonzug nachgezeichnet. Aus Gründen der Darstellbarkeit ist dieser nur an der äußeren Berandung in Abbildung 4-10 c) als schwarze Linie abgebildet. Die beiden weißen, äußeren Linien dienen zur Erfassung der Unsicherheit der Messung.

Schematisch ist die Ermittlung des inneren und äußeren Radius in Abbildung 4-11 dargestellt. Auf der linken Seite ist die Dichtung mit nachgezogener äußerer Berandung angedeutet. Anschließend wird die durch den Polygonzug eingeschlossene Fläche A_{Bild} als schwarz-weiß Bitmap exportiert, die Fläche A_{Bild} durch Auszählen des schwarzen Bildanteils berechnet und unter Annahme eines idealen Kreises der äußere Radius $r_{a,Bild}$ bestimmt. Mithilfe des aufgenommenen Milimetermaßstabs wird der tatsächliche Radius r_a der Dichtung ermittelt. Hierzu wird die Länge L_{Milli} einer Anzahl Milimeterpapierkästchen n_{Milli} ausgemessen, dargestellt in der Mitte von Abbildung 4-10 a) durch eine schwarze Linie.

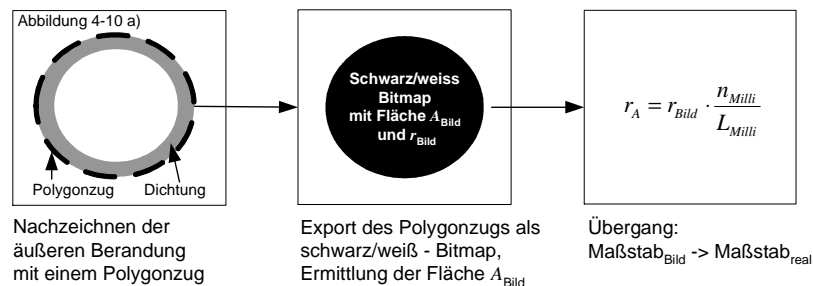


Abbildung 4-11: Schematische Darstellung der Ermittlung des inneren und äußeren Radius am Beispiel des äußeren Radius.

Der Radius $r_{a,Bild}$ und die Länge des Milimetermaßstabs L_{Milli} sind aufgrund der Unschärfe der Aufnahmen mit einem Fehler behaftet. Dieser wird durch die in Abbildung 4-10 a) und c) weiß gezeichneten Linien erfasst. Mit Hilfe von Gaußscher Fehlerfortpflanzung wird der resultierende Fehler für die Größe r_a bestimmt. Er ist in den Diagrammen der Abbildung 4-7 eingezeichnet und beträgt für die Größe der Auflagelänge ca. 10 %. Ein Fehler aufgrund einer Bildfeldwölbung im Makrobereich des Objektivs kann vernachlässigt werden⁹. Eine Abbildung hierzu ist in Anhang 10.3.3 gezeigt.

Aufnahmen der gestauchten Dichtung können mit größerer Schärfe unter einem Lichtmikroskop gemacht werden. Der Bildausschnitt ist dann jedoch wesentlich kleiner. Für die Aufnahme einer Dichtung der Kathodenschichten müssten 9 bis 12 Bilder aufgenommen und anschließend zusammengesetzt werden. Das Zusammensetzen ist zeitaufwendig und erschwert das Erfassen eines sauberen Verlaufs entlang des Dichtungsrandes.

4.3.2 Bestimmung der Schichtdicken

Die Dicke der Kathodenschicht d_K wird bei der Zellherstellung im Institut für Energieforschung (IEF-1) bestimmt. Hierbei wird bei jeder Zelle an acht identischen Stellen ihre Dicke während des Herstellungsprozesses mit einer Mikrometerschraube vermessen. Die Kathodenschichtdicke wird nach Fertigstellung der Zelle durch Subtraktion von Verbunddicke nach und vor Aufbringen der Kathodenschicht errechnet. Die Standardabweichung der Kathodenschichtdicken an den verschiedenen Messstellen beträgt im Schnitt für die untersuchten Zellen 3 % und wird gegenüber dem Fehler von 9 % der Auflagelänge im relevanten Stauungsbereich von $s_T = 0,2$ bis $0,3$ vernachlässigt.

4.4 Untersuchung der Kathodenschicht auf Verformung

Die Oberflächen der Kathodenschichten wurden nach Durchführung der Diffusions- und Permeationsmessungen mit einem Schichtdickenmesser (Vantage 3D Fa. Cyber Technologies) auf einen möglichen Abdruck der Dichtung untersucht. Diese Arbeiten wurden am Institut für Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEF-1) zusammen mit Herrn Robert Mücke durchgeführt. Das Ergebnis wird nachfolgend vorgestellt. Anschließend wird die Auswertung der Höhenprofile erläutert.

Es wurden 18 der 21 vermessenen Kathodenschichten auf Verformung untersucht. Es konnte keine Verformung der Kathodenschichten festgestellt werden. Abdrücke der Dichtungen konnten im Rahmen der Auflösung der Auswertung von $1,5 \mu\text{m}$ nicht festgestellt werden.

In Abbildung 4-12 a) ist eine Aufnahme der Zelle Z4441 gezeigt. Sie steht stellvertretend für alle untersuchten Zellen. Es ist kein Abdruck der Dichtung erkennbar. Auf der rechten, oberen Seite (b) ist eine Zelle (Z3121) abgebildet, bei der bei ersten Testversuchen ein O-Ring als trennendes Element zwischen den beiden Gasräumen verwendet wurde. Es sind Abdrücke in der Kathodenschicht erkennbar. Die Härte dieser Dichtungen betrug 70 Shore A, der innerer Radius $r_i = 4,5 \text{ mm}$, der äußerer Radius $r_a = 5,5 \text{ mm}$, der Schnur-

⁹ Testaufnahmen im Modus des Supermakrobereichs der Kamera zeigten deutliche Verzerrungen aufgrund der Bildfeldwölbung. Die Testaufnahmen sind in Anhang 10.3.3 abgebildet.

durchmesser = 1,5 mm, und die relative Stauchung $s_r = 0,39$. Aufgrund des kreisförmigen Querschnitts wirken die Andruckkräfte zunächst auf einer kleineren Fläche. Ein Eindrücken in die Schicht wird erleichtert.

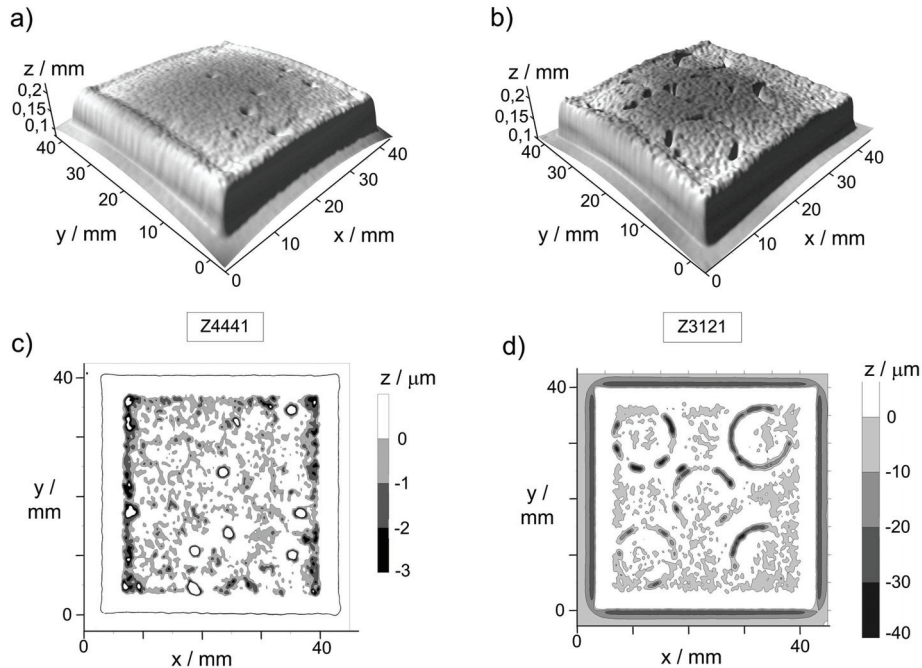


Abbildung 4-12: Oben: Höhenprofile von untersuchten Kathodenschichten; a) Belastung durch Flachdichtung der Zelle 4441, b) Belastung mit O-Ring der Zelle 3121. Unten: Konturdarstellung der Höhenprofile der Zellen 4441 (c) und 3121 (d).

Im unteren Teil der Abbildung 4-12 sind Konturdarstellungen der Oberflächen der Zellen 4441 (c) und 3121 (d) gezeigt. Die Konturdarstellungen ermöglichen eine Quantifizierung möglicher Abdrücke. Beispielhaft für die mit den Flachdichtungen untersuchten Kathodenschichten ist die Zelle 4441 (c) auf der linken Hälfte gezeigt. Eindrücke sind, wie auch bei allen anderen untersuchten Zellen, nicht zu erkennen. Auf der rechten Seite ist die Kathodenschicht 3121 (d) abgebildet, welche mit den O-Ringen belastet wurde; Eindrücke bis 30 µm sind zu erkennen. Nachfolgend wird die Erstellung dieser Konturplots erläutert.

Aufgrund der Rauigkeit der Kathodenoberfläche müssen die Aufnahmen der Oberflächen gefiltert werden. Diese Filterungen bewirken eine Glättung. Damit die Filteranwendungen einen möglichen Abdruck nicht unkenntlich machen, wird die Filterprozedur zunächst an einer unberührten Kathodenoberfläche getestet, auf welcher ein definierter, künstlich erzeugter Abdruck eingepägt wurde. Das Auflösungsvermögen kann so eingeschätzt werden.

In das Höhenprofil der unberührten Oberfläche wurden Dichtungsabdrücke in Form eines rechteckigen Querschnitts von 1 mm Wandstärke eingerechnet. Die Eindrucktiefe wird von $1\text{ }\mu\text{m}$ bis $5\text{ }\mu\text{m}$ variiert. In Abbildung 4-13 a) ist die ungefilterte Oberfläche der unberührten Kathodenoberfläche der Zelle 4232 mit einem Abdruck von $5\text{ }\mu\text{m}$ gezeigt. Die z-Richtung ist überhöht dargestellt. Auf diese Aufnahme wird ein Gauß-Filter, der Bildpunkte in einem Umfeld von $4,2\text{ mm}$ berücksichtigt, 5-mal angewandt. Die Wölbung der Zelle wird so erfasst. Oben rechts (b) ist die gefilterte Aufnahme gezeigt. Sie wird anschließend von der Originalaufnahme (a) abgezogen, die Wölbung somit korrigiert. Dargestellt ist dieser Bearbeitungsschritt unten links (c). Zuletzt wird ein feinerer Gauß-Filter, der Bildpunkte in einem Umfeld von $1,1\text{ mm}$ berücksichtigt, 3-mal angewandt, um die Rauigkeit der Oberfläche zu verringern. Die fertig bearbeitete Aufnahme ist im unteren rechten Teil der Abbildung 4-13 d) gezeigt. Von dieser kann nun eine Konturdarstellung zur Quantifizierung des Abdrucks erstellt werden.

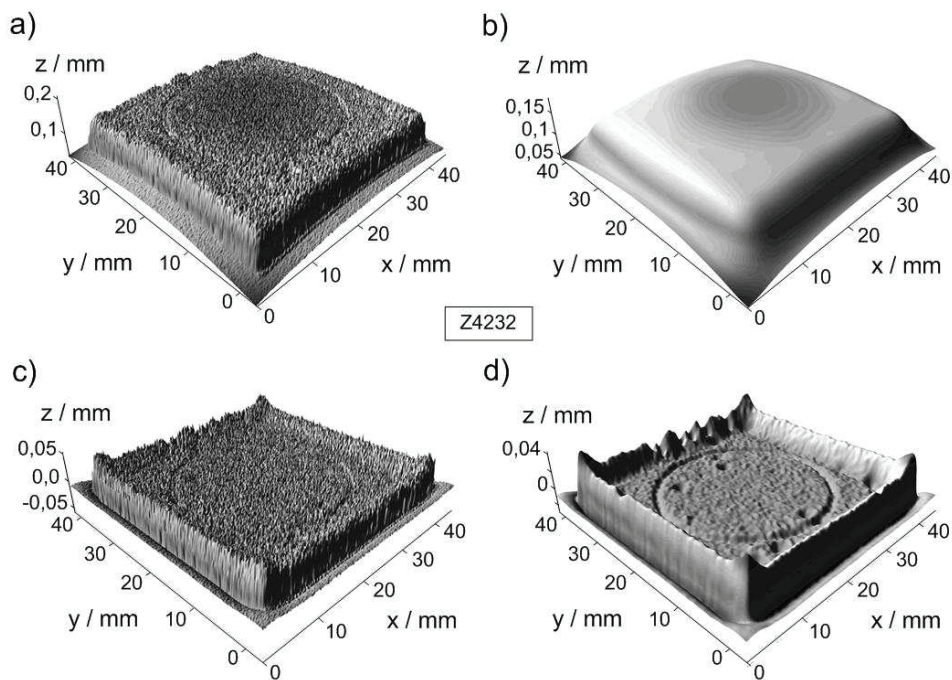


Abbildung 4-13: Bearbeitungsschritte zur Auswertung der Aufnahmen des Höhenprofils der Kathodenoberfläche. Die Höhenprofile sind in z-Richtung überhöht dargestellt. a) Originalaufnahme: ungefiltertes Profil b) Erfassung der Wölbung: grobe Filterung von a). c) Um die Wölbung korrigierte Originalaufnahme: „a)-c)“. d) Anwendung des feinen Filters auf c)

In Abbildung 4-14 sind Konturdarstellungen für Abdrucktiefen von $1\text{ }\mu\text{m}$ bis $3\text{ }\mu\text{m}$ gezeigt. Der Eindruck ist bis zu einer Tiefe von $1,5\text{ }\mu\text{m}$ sicher zu erkennen; diese Tiefe wird als Auflösung der Auswertung gewählt.

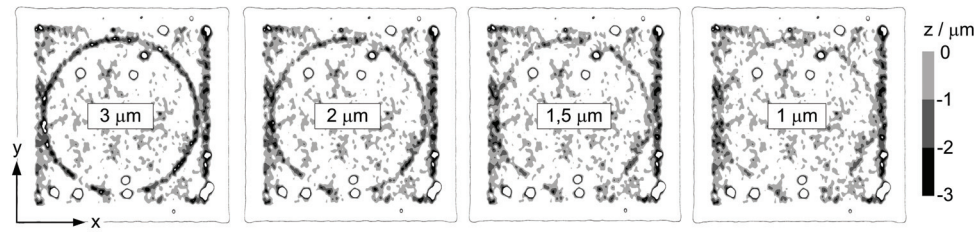


Abbildung 4-14: Konturdarstellungen des künstlich aufgeprägten Abdrucks einer Dichtung mit einer Tiefe von 1 μm bis 3 μm .

5 Numerische Berechnung des Stofftransports

Die Berechnung der Gastransports innerhalb des Probenhalteraufbaus muss aufgrund der nicht eindimensionalen Transportsituation numerisch durchgeführt werden. Weiterhin muss die Berechnung der Gasverteilung als Bestandteil des Minimierungsproblems der Parameteridentifikation wiederholt durchgeführt werden. Aus diesen Gründen wird das Finite-Elemente-Programm FEMLAB[®] zur Berechnung des Transport eingesetzt. Die Software FEMLAB[®] und die Validierung des Lösungsverfahrens wird in den Abschnitten 5.1 und 5.2 vorgestellt.

Eine abbildungsgetreue Geometrie des Probenhalteraufbaus würde aufgrund der quadratischen Zellenform ein dreidimensionales Modell erfordern. Aus Rechenzeitgründen wird mit einem vereinfachten, zweidimensionalen Modell des Probenhalteraufbaus gerechnet. Dieses Modell ist in Abschnitt 5.3.1 beschrieben. Die unterschiedliche Abhängigkeit vom Porenradius des diffusiven und permeativen Transportwiderstands führt zu unterschiedlich vereinfachten Modellgeometrien bei der Berechnung des diffusiven und permeativen Transports. Der Vergleich der Transportwiderstände hinsichtlich dieses Aspekts ist in Abschnitt 5.3.2 aufgeführt. Ebenso werden in diesem Abschnitt Unterschiede in der Kenntnis der Randbedingungen zwischen Diffusions- und Permeationsmessungen benannt. In Abschnitt 5.3.3 wird der Abbildungsfehler des vereinfachten, zweidimensionalen Modells gegenüber dem abbildungsgetreuen, dreidimensionalen Modell erläutert.

Die Berechnung des permeativen Transports ist Abschnitt 5.4 dargestellt. Für den permeativen Transport kann ein geschlossener, parametrierter Ausdruck anhand von Variationen der Geometrie des numerischen Modells abgeleitet werden. Die Permeationsmessungen in der 'in-plane'-Konfiguration können aus diesem Grund wie die 'through-plane'-Konfiguration ohne ein numerisches Lösungsverfahren ausgewertet werden. Ein Einsatz spezialisierter Software bei der Auswertung der Messungen ist nicht notwendig.

Die Berechnung des diffusiven Transports ist in Abschnitt 5.5 aufgeführt. Aufgrund der in Abschnitt 5.3.2 angeführten Unsicherheit in den Randbedingungen wird der diffusive Transport zum einen mit einer vereinfachten, parameterierten Darstellung zum anderen mit einem numerischen Modell berechnet.

5.1 Die Software FEMLAB[®]

Die Software FEMLAB[®] besitzt eine Schnittstelle zu der Software MATLAB[®]. Alle zur Erstellung und Steuerung des numerischen Modells notwendigen Anweisungen sind aus der MATLAB[®]-Umgebung ausführbar. Dies ermöglicht zum einen eine automatisierte Erstellung der numerischen Modelle. Eine automatisierte Erstellung der Modelle ist hilfreich, da die vermessenen Kathodenschichten aufgrund von Schwankungen ihrer Schichtdicke jeweils ein eigenes Modell erfordern. Die gemeinsame Schnittstelle ermöglicht zum anderen die Einbindung der numerischen Modelle in die Minimierungsroutinen der Parameteridentifikation.

Für die zur Auswertung der Experimente notwendigen Berechnungen muss die stationäre Erhaltungsgleichung (5-1) des Stofftransports innerhalb der vom Gastransport durchsetzten Volumen des Probenhalters gelöst werden.

$$\nabla \vec{N} = 0 \quad (5-1)$$

FEMLAB® bietet die Möglichkeit, den Flussvektor \vec{N} als eine Funktion der Ortskoordinaten, der gesuchten Lösungsgröße und der Ableitungen dieser Lösungsgröße frei zu definieren [53, p. 3-29]. Auf diese Weise ist es möglich, die nichtlinearen Stefan-Maxwell-Gleichungen des diffusiven Transports (3-4) und den permeativen Stofftransport (2-37) in das numerische Lösungsverfahren zu implementieren. Diese Möglichkeit der freien Definition der Differentialgleichungen wird in der Femlab-Terminologie als 'generelle Form' der Differentialgleichungen bezeichnet.

Die zu lösende Differentialgleichung wird mit Hilfe der Finite-Elemente-Methode gelöst. Bei dieser Methode wird das Lösungsgebiet in eine endliche Anzahl von Teilgebieten diskretisiert. Durch Integration über die zu lösende Differentialgleichung entsteht ein Gleichungssystem, aus dessen Lösung die numerisch angenäherte Lösung der Differentialgleichung hervorgeht.

5.2 Validierung des Lösungsverfahrens

Die Implementierung der Bestimmungsgleichungen des diffusiven und des permeativen Transports in die numerischen Modelle wurde anhand der Geometrie der Pellets verifiziert. Die Transportprozesse können in dieser Geometrie eindimensional beschrieben werden. Für diesen Fall ist ein Vergleich der numerisch berechneten Flussdichte mit der analytischen Lösung der Bestimmungsgleichungen möglich: Die diffusive Bestimmungsgleichung (2-34) wird mit ihrer analytischen Lösung (3-7) verglichen, die permeative Bestimmungsgleichung (2-37) mit ihrer analytischen Lösung (3-14). Die Eckdaten der Verifizierung sind in Anhang 10.4.1 wiedergegeben.

Die numerischen Modelle des Transports in dem Probenhalteraufbau unterscheiden sich nur anhand der Geometrie von denjenigen voranstehend angeführten Verifizierungsmodellen der Pelletgeometrie. Die Modelle des Transports in den Kathodenschichten werden mit der bereits verifizierten Implementierung der Bestimmungsgleichungen durch einen Konvergenztest validiert. Folgend ist die Ermittlung der gewählten Feinheit der Diskretisierung des Rechengitters anhand des Konvergenztests in Abbildung 5-1 beispielhaft anhand einer Standardgeometrie für den diffusiven Transport dargestellt. Die Dicke der Kathodenschicht beträgt 70 µm.

In dem oberen Bereich der Abbildung ist der Volumenfluss \dot{V}_{Mod} durch ausgefüllte Quadrate gekennzeichnet. Es zeigt sich ein konvergenter Verlauf. Um dieses Verhalten zu quantifizieren, wird die prozentuale Änderung der Gasflüsse zwischen zwei Diskretisierungsstufen berechnet. Diese prozentuale Änderung hängt jedoch von der Erhöhung der Anzahl der Elemente von der gröberen zur feineren Diskretisierung ab. Die Erhöhung der Anzahl der Ele-

mente ist aufgrund einer von der Software Femlab zur Verfügung gestellten, automatisierten Netzverfeinerung bei jedem Adaptionsschritt und für jede Geometrie unterschiedlich. Um die prozentuale Änderung zwischen zwei Diskretisierungsstufen unabhängig von der tatsächlichen Erhöhung der Anzahl der Elemente zu erhalten, wird die prozentuale Änderung der Flüsse jeweils auf eine Verdopplung der Anzahl Elemente extrapoliert. Diese Änderung wird mit $R^{Diskr.}$ bezeichnet. Die Berechnung von $R^{Diskr.}$ ist in Anhang 10.4.2 erläutert.

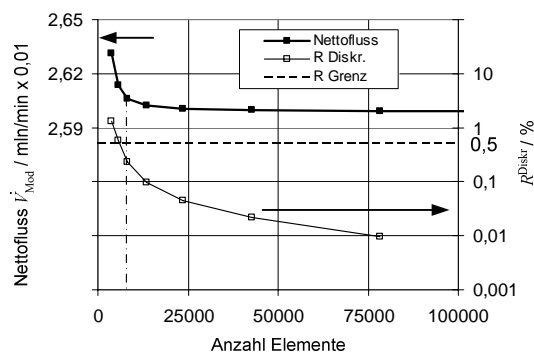


Abbildung 5-1: Ermittlung der Diskretisierung des Rechengitters am Beispiel der Standardgeometrie zur Berechnung des diffusiven Flusses.

In dem unteren Bereich von Abbildung 5-1 ist der Verlauf von $R^{Diskr.}$ durch nicht ausgefüllte Quadrate dargestellt. Der Grenzwert $R^{Diskr.} = 0,5 \%$ ist durch eine waagerechte, gestrichelte Linie markiert. Für die Standardgeometrie entspricht hier die dritte Diskretisierungsstufe dem Kriterium $R^{Diskr.} < 0,5 \%$. Die dritte Diskretisierungsstufe ist durch eine senkrechte, strichpunktierte Linie gekennzeichnet.

$R^{Diskr.}$ stellt eine Überschätzung des tatsächlichen Fehlers für eine Verdopplung der Anzahl der Elemente dar, erlaubt aber im Sinne einer konservativen Abschätzung einen Vergleich des Konvergenzfortschritts für verschiedene Modelle und Stufen der Diskretisierung. Die Vergleichbarkeit des Konvergenzfortschritts ist nützlich, da sie bei der automatischen Modell-erstellung ein gemeinsames Abbruchkriterium erlaubt.

5.3 Vereinfachte Beschreibung des Transports im Probenhalter

5.3.1 Vereinfachte Beschreibung der Probenhaltergeometrie

Die Bereiche des Probenhalters, welche für den Transport abzubilden sind, besitzen aufgrund der quadratischen Zellenform innerhalb des unteren Probenhalters teilweise keine Zylindersymmetrie. Die Geometrie des unteren Probenhalters ist in Abbildung 4-2 auf Seite 51 gezeigt. Eine abbildungsgetreue Modellierung des Aufbaus würde daher ein dreidimensionales Modell erforderlich machen. Die Berechnung des Gastransports wird aus Rechenzeitgründen mit einer vereinfachten Geometrie durchgeführt. Diese ist zylindersymmetrisch und somit zweidimensional zu beschreiben.

Abbildung 5-2 zeigt schematisch die Vorgehensweise der vereinfachten Beschreibung des Probenhalters. Der Aufbau des Probenhalters mit quadratischer Zelle wird auf eine zylindersymmetrische Geometrie abgebildet. Die quadratische Zelle wird hierbei auf eine kreisrunde Zelle mit gleicher Kathoden- und Anodenoberfläche abgebildet. Ebenfalls wird die Oberfläche der Aussparungen, weiß dargestellt, auf eine kreisrunde Aussparung gleicher Fläche abgebildet.

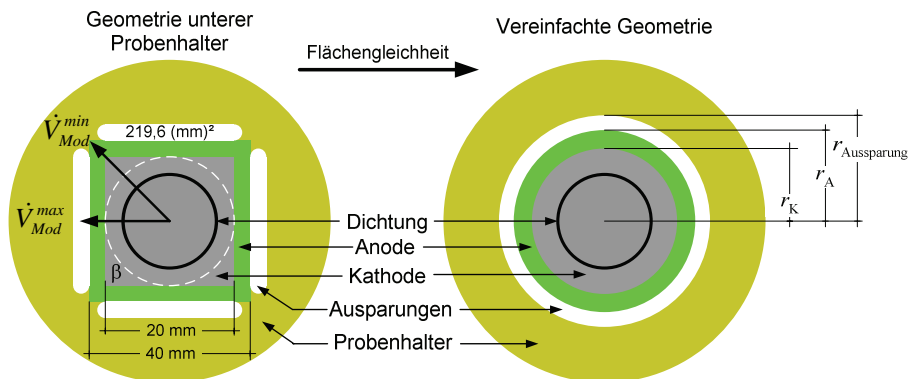


Abbildung 5-2: Geometrie des unteren Probenhalters: (links) original, (rechts) rotationsymmetrisch vereinfacht. \dot{V}_{Mod}^{max} : Pfad mit geringstem Transportwiderstand. \dot{V}_{Mod}^{min} : Pfad mit größtem Transportwiderstand.

Aufgrund der geforderten Flächengleichheit ergeben sich die Radien zu: $r_K = 22,57$ mm, $r_A = 28,21$ mm und $r_{Aussparung} = 32,79$ mm. Der obere Teil des Probenhalters ist zylindersymmetrisch und muss nicht vereinfacht abgebildet werden, wie Abbildung 10-3 in Anhang 10.3.1 entnommen werden kann. Der weiß gestrichelte Kreis markiert den zylindersymmetrischen Bereich des Aufbaus.

Das vereinfachte, zylindersymmetrische Modellierungsgebiet mit den zugehörigen Radien ist in Abbildung 5-3 gezeigt. Flächig und hellgrau sind die Freiräume des Probenhalters dargestellt. Dunkelgrau ist die Kathodenschicht dargestellt. Zur besseren Darstellbarkeit ist diese 10-fach überhöht in y-Richtung gezeigt. Der mit diesem Modelltyp berechnete Volumenstrom wird mit \dot{V}_{Mod}^{2D} bezeichnet. Im weiteren Verlauf wird die Indizierung '2d' weggelassen.

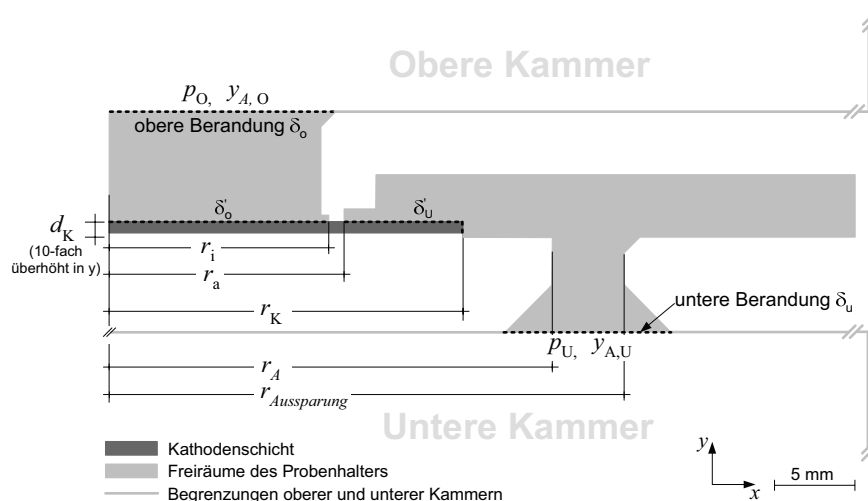


Abbildung 5-3: Vereinfachtes, zylindersymmetrisches Modell des Probenhalteraufbaus. Dunkelgrau: Kathodenschicht, hellgraue Flächen: Freiräume des Probenhalters, hellgraue Linien: Begrenzungen von oberer und unterer Kammer.

5.3.2 Unterschiedliche Merkmale hinsichtlich der Beschreibung von diffusivem und permeativem Transport

Die Modellierung des diffusiven und permeativen Transports in dem Probenhalter unterscheidet sich in zwei Merkmalen. Zum einen sind die Randbedingungen des permeativen Transports im Gegensatz zu denjenigen des diffusiven Transports Messungen direkt zugänglich. Dies führt im Gegenzug beim diffusiven Transport zu Unsicherheiten in der Festlegung der Randbedingungen. Zum anderen unterscheiden sich permeativer und diffusiver Transportwiderstand in ihrer Abhängigkeit von dem Porenradius $\langle r \rangle$. Der permeative Transport kann aus diesem Grund in den Freiräumen des Probenhalters vernachlässigt werden.

Unterschiedliche Merkmale hinsichtlich der Randbedingungen

Die Druckrandbedingungen p_o und p_u an den Berandungen δ_o und δ_u des Modellierungsgebiets sind die Drücke p_o und p_u in oberer und unterer Kammer des Versuchsaufbaus des Permeationsexperiments. Die Drücke p_o und p_u werden mit Hilfe des Differenzdruckmessers DP direkt gemessen. Die Berandungen δ_o und δ_u mit zugeordneten Drücken p_o und p_u sind in Abbildung 5-3 durch gestrichelte Linien angezeigt. Weiterhin sind die Drücke p_o und p_u sowie der Differenzdruckmesser DP in Abbildung 3-7 auf Seite 44 gezeigt.

Die Konzentrationsverteilung in dem Aufbau des Diffusionsexperiments kann nicht direkt gemessen werden. Es kann nicht festgestellt werden, ob nur obere und untere Kammer nach dem Spülvorgang mit einer einzigen Gasart gefüllt sind, oder ob auch die Freiräume des Probenhalters dem Spülvorgang unterliegen und somit auch die Freiräume nur mit einer einzigen Gasart gefüllt sind.

Für den Fall, dass effektiv nur die Kammern gespült wurden, sind die Grenzen des Modellierungsgebiets von diffusivem Transport dieselben Berandungen δ_0 und δ_U wie diejenigen des permeativen Transports. Der Molenbruch y_A der Komponente A ist dann an der oberen Berandung δ_0 zur der mit der Komponente B gefüllten Kammer $y_{A,0} = 0$. Entsprechend ist der Molenbruch y_A der Komponente A dann an der unteren Berandung δ_U zur der mit der Komponente A gefüllten Kammer $y_{A,U} = 1$. Die Berandungen δ_0 und δ_U mit zugeordneten Molenbrüchen $y_{A,0}$ und $y_{A,U}$ sind in Abbildung 5-3 durch gestrichelte Linien angezeigt. Unterliegen die Freiräume des Probenhalters tatsächlich jedoch auch dem Spülvorgang, verschieben sich die Berandungen δ_0 und δ_U zu den Oberflächen der Kathodenschicht; entsprechend verkleinert sich das Modellierungsgebiet. Die Berandungen an der Kathodenschicht sind ebenfalls durch gestrichelte Linien angezeigt und mit δ'_0 und δ'_U bezeichnet.

Unterschiedliches Merkmal hinsichtlich des Transportwiderstands

Die unterschiedliche Abhängigkeit des diffusiven R_A^{Diff} und permeativen Transportwiderstands R_A^{Perm} von dem Porenradius $\langle r \rangle$ ermöglicht es, den Transport in den Freiräumen des Probenhalters bei der Permeation gegenüber dem Transport in der Kathodenschicht zu vernachlässigen. Diese Vereinfachung ist beim diffusiven Transport unter Verwendung der Berandungen δ_0 und δ_U nicht möglich. Die Vernachlässigung des permeativen Transports ist in Abschnitt 5.4.1 aufgeführt. Die Notwendigkeit der Berücksichtigung der Freiräume beim diffusiven Transport für den Fall nicht gespülter Freiräume des Probenhalters ist in Anhang 10.4.3 erläutert.

Nachfolgend wird dieser Unterschied anhand der Transportwiderstände R_A^{Diff} und R_A^{Perm} erläutert.

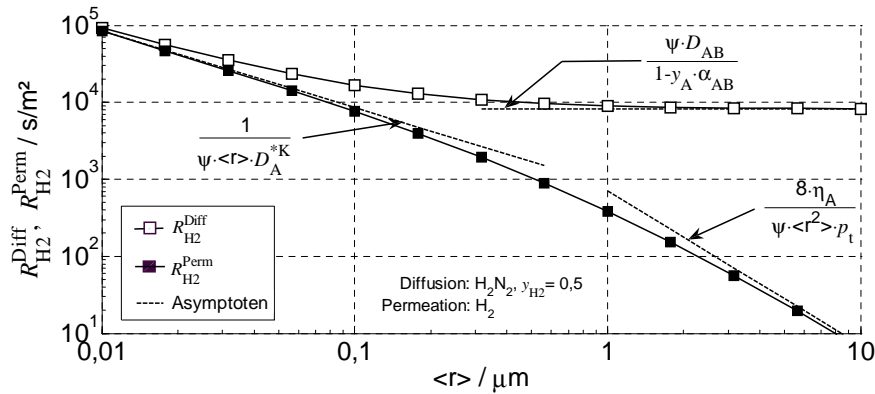


Abbildung 5-4: Transportwiderstände $R_{H_2}^{\text{Diff}}$ (Quadrate ohne Füllung) und $R_{H_2}^{\text{Perm}}$ (Quadrate mit Füllung) in Abhängigkeit vom Porenradius $\langle r \rangle$ für das Gaspaar H_2/N_2 (Diffusion) und das Gas H_2 (Permeation). Gestrichelte Linien kennzeichnen den asymptotischen Transportwiderstand eines einzelnen Transportmechanismus.

Der qualitative Unterschied in den Widerständen R_A^{Diff} und R_A^{Perm} ist in Abbildung 5-4 anhand des diffusiven Widerstands $R_{\text{H}_2}^{\text{Diff}}$ des Gaspaars H_2/N_2 und des permeativen Widerstands $R_{\text{H}_2}^{\text{Perm}}$ des Gases H_2 dargestellt.

Der Widerstand $R_{\text{H}_2}^{\text{Diff}}$, dargestellt durch Quadrate ohne Füllung, konvergiert ab einem Porenradius von circa $1 \mu\text{m}$ mit größer werdenden $\langle r \rangle$ -Werte gegen den konstanten Wert reiner Bulk-Diffusion. Der permeative Widerstand $R_{\text{H}_2}^{\text{Perm}}$, dargestellt durch Quadrate mit Füllung, verringert sich stetig mit größer werdenden $\langle r \rangle$ -Werten entsprechend dem Hagen-Poiseuilleschen-Widerstandsanteil inversproportional zu $\langle r^2 \rangle$. Dieser Unterschied in den Transportwiderständen führt zu unterschiedlichen Verhältnissen $V_A = R_A^{\text{Prs}}/R_A^{\text{Frm}}$ zwischen diffusivem und permeativen Transport in Kathodenschicht und Freiräumen des Probenhalters einer Komponente A.

Die diffusiven Transportwiderstände von porösem Körper und Freiraum unterscheiden sich ab einem Porenradius $\langle r \rangle$ von circa $1 \mu\text{m}$ nur durch den Parameter ψ ; der poröse Körper stellt für den Transport lediglich ein durch den Parameter ψ ausgedrücktes, verringertes Raumvolumen dar. Freiräume ($\psi \equiv 1$) und poröse Schicht ($\psi < 1$) besitzen ansonsten den gleich spezifischen Transportwiderstand des Bulk-Mechanismus. Das Verhältnis V_A^{Diff} der Widerstände pro Einheitsvolumen zwischen poröser Schicht und Freiräumen ist $V_A^{\text{Diff}} = 1/\psi$. Bei Berücksichtigung sehr durchlässiger Proben mit $\psi = 0,5$ kann das spezifische Widerstandsverhältnis des diffusiven Transports auf $V_A^{\text{Diff}} = 2$ absinken.

Die spezifischen, permeativen Transportwiderstände von porösem Körper und Freiraum unterscheiden sich für Porenradien $\langle r \rangle$ größer als $1 \mu\text{m}$ neben dem Parameter ψ auch weiterhin durch den Porenradius $\langle r \rangle$ selbst, beziehungsweise durch eine charakteristische Größe der Abmessungen l_{char} in den Freiräumen des Probenhalters. Dies kann bei Annahme der charakteristischen Abmessung l_{char} des Freiraums im Bereich von Millimetern zu Unterschieden im Bereich von Größenordnungen zwischen spezifischem Widerstand im porösem Körper und in den Freiräumen führen und entsprechend große Verhältnisse V_A^{Perm} darstellen.

5.3.3 Abbildungsfehler

Die Abbildungsfehler R_{Modell} wurden durch Vergleich der Volumenflüsse \dot{V}_{Mod} des zweidimensionalen Modells, welches in Abschnitt 5.3.1 beschrieben wurde, mit dem Volumenstrom $\dot{V}_{\text{Mod}}^{3D}$ eines entsprechenden abbildungsgetreuen, dreidimensionalen Modells berechnet. Der Abbildungsfehler R_{Modell} berechnet sich zu:

$$R_{\text{Modell}} = 100 \cdot \frac{\dot{V}_{\text{Mod}}^{3D} - \dot{V}_{\text{Mod}}}{\dot{V}_{\text{Mod}}^{3D}} \quad (5-2)$$

Die Berücksichtigung der Freiräume bei der Ermittlung des Abbildungsfehlers R_{Modell} ist aus den im vorherigen Abschnitt 5.3.2 angegebenen Eigenschaften des Transportwiderstands nur für den diffusiven Transport notwendig. Die zugehörigen Abbildungsfehler R_{Modell} sind kleiner als 1,5 %.

Die Abbildungsfehler R_{Modell} ohne Berücksichtigung der Freiräume des Probenhalters wurden für diffusiven und permeativen Transport berechnet. Die Notwendigkeit der Berechnung für den diffusiven Transport auch für eine Geometrie ohne Freiräume folgt aus der Unsicherheit in den Randbedingungen, welche ebenfalls in Abschnitt 5.3.2 erläutert wurden. Die zugehörigen Abbildungsfehler R_{Modell} sind kleiner als 1 %.

5.3.3.1 Abbildungsfehler mit Berücksichtigung der Freiräume

Abbildung 5-3 zeigt das vereinfachte, zweidimensionale Modell des Probenhalters mit Kathodenschicht (dunkelgrau) und Freiräumen (hellgrau). Aufgrund von Vernetzungsproblemen in der sehr dünnen Kathodenschicht von circa 70 μm bei dem dreidimensionalen Modell wurde der Abbildungsfehler anhand einer 1 mm dicken Kathodenschicht bestimmt. Das zugehörige dreidimensionale Modell ist in Anhang 10.4.4 beschrieben und in Abbildung 10-9 b) gezeigt.

Die Wahl der Kathodenschichtdicke von $d_s = 1 \text{ mm}$ stellt den ungünstigeren Fall bezüglich einer zylindersymmetrischen Vereinfachung dar und stellt somit eine konservative Abschätzung dar. Je dicker die Schicht ist, umso weiter entfernt von der kreisrunden Dichtung findet generell der Transport in der insgesamt quadratischen Kathodenschicht statt.

Der Abbildungsfehler der in Abschnitt 5.3 aufgeführten Vereinfachung hängt beim diffusiven Transport vom dem Verhältnis der Widerstände ab, die beim Transport durch die Kathodenschicht und durch die Freiräume des Probenhalters auftreten. Die Größe des Widerstands bei dem Transport der Gase durch die Kathodenschicht hängt zum einen von dem spezifischen Transportwiderstand der Kathodenschicht ab, zum anderen von der Kathodenschichtdicke und der Länge des Pfades der Gase durch die Kathodenschicht.

Das Spektrum des spezifischen Transportwiderstands wird anhand des infragekommenden Parameterraums der Transportparameter bestimmt. Es wurde ein Bereich des mittleren Radius $\langle r \rangle$ von 0,01 μm – 56 μm festgelegt. Für das Verhältnis aus Porosität und Tortuosität η wurde eine Spanne von 0,01 – 0,56 bestimmt. Die Ermittlung dieses Bereichs ist in Anhang 10.4.5 geschildert und beruht auf Ergebnissen bereits durchgeführter Diffusions- und Permeationsmessungen und Porenradienverteilungen an Anoden- und Kathodenschichten.

Die Abbildungsfehler der Kathoden- und Anodenschichtkonfiguration sind auf der linken und rechten Hälfte der Abbildung 5-5 gezeigt. Für beide Aufbauten nimmt mit größerer Durchlässigkeit der Kathoden- oder Anodenschicht der Abbildungsfehler zu. Wird der Widerstand, den das Gas beim Transport durch die Kathodenschicht unterhalb des Dichtungsringes erfährt, im Verhältnis zu dem Widerstand in den Freiräumen des Probenhalters größer, beschränkt sich der Konzentrationsabfall zunehmend auf den engeren Bereich um die kreisrunde Dichtung und der Abbildungsfehler nimmt ab.

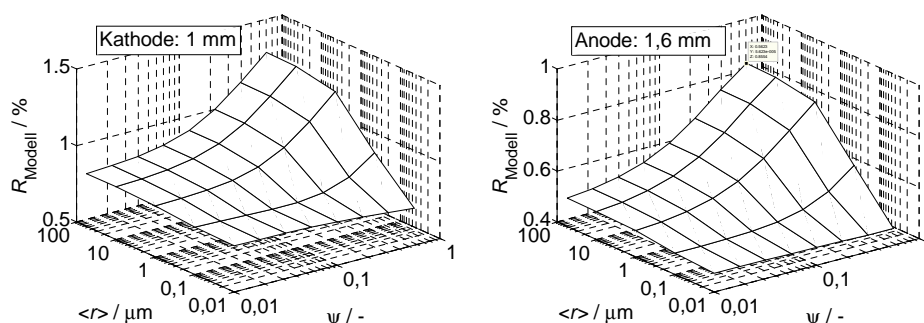


Abbildung 5-5: Abbildungsfehler R_{Modell} (Kathodenschichten, links) und R_{Modell} (Anodensubstrate, rechts) der diffusiven Volumenflüsse \dot{V}_{Mod} als Folge der vereinfachten Berechnung der Konzentrationsverteilung innerhalb des Probenhalteraufbaus.

Der Abbildungsfehler R_{Modell} kann im Fall der Kathodenschichten somit zu maximal $R_{\text{Modell}} = 1,5 \%$ abgeschätzt werden. Die Auflagenlänge wurde entsprechend der in den Messungen eingesetzten Dichtung mit $r_i = 14 \text{ mm}$ und $r_a = 15 \text{ mm}$ zu $l_D = 1 \text{ mm}$ gewählt.

Bei dem Probenhalteraufbau zur Charakterisierung der Anodenschichten wurde eine Anodenschichtdicke von $d_s = 1,6 \text{ mm}$ Dicke gewählt. Diese Dicke d_s stellt eine Obergrenze der untersuchten Anodensubstrate dar, welche maximal $d_s = 1,57 \text{ mm}$ betrug. Die Auflagenlänge wurde entsprechend der in den Messungen eingesetzten Dichtung mit $r_i = 9 \text{ mm}$ und $r_a = 11 \text{ mm}$ zu $l_D = 2 \text{ mm}$ gewählt. Der Abbildungsfehler bei der Vermessung von Anodensubstraten beträgt maximal $0,9 \%$.

5.3.3.2 Abbildungsfehler ohne Berücksichtigung der Freiräume

Bei der Berechnung des Stofftransports ohne Berücksichtigung der Freiräume stellt die Kathodenschicht, welche in Abbildung 5-3 dunkelgrau dargestellt ist, das gesamte Modellierungsgebiet dar.

Bei der Berechnung des Abbildungsfehler R_{Modell} wurde die Schichtdicke zu $d_k = 80 \mu\text{m}$ bei den Kathodenschichten und zu $d_s = 1,6 \text{ mm}$ bei den Anodenschichten gewählt. Diese Dicken stellen Obergrenzen der vermessenen Schichten dar und führen damit wie bei der Berechnung des Abbildungsfehlers beim Transport mit Berücksichtigung der Freiräume zu einer konservativen Abschätzung.

Die zugehörigen zwei- und dreidimensionalen Modelle sind beispielhaft für die Kathodenschichten in Anhang 10.4.4 beschrieben und in Abbildung 10-9 b) gezeigt.

Die Abbildungsfehler liegen für diffusiven und permeativen Transport sowohl für Kathoden- als auch Anodenschichten zwischen $0,6$ und $0,8 \%$ und können vernachlässigt werden. Die Abbildungsfehler sind unabhängig von den Transportparametern, wie beispielhaft für den permeativen Transport der Kathoden- und Anodenschichten in Abbildung 5-6 anhand der Transportparameter $\langle r \rangle$ und $\langle r^2 \rangle$ gezeigt ist.

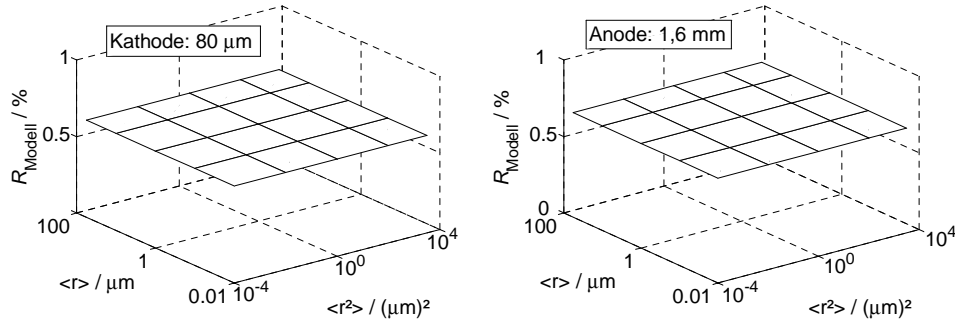


Abbildung 5-6: Abbildungsfehler R_{Modell} (Kathodenschichten, links) und R_{Modell} (Anoden-substrate, rechts) der permeativen Volumenflüsse \dot{V}_{Mod} ohne Berücksichtigung der Freiräume als Folge der vereinfachten Berechnung der Konzentrationsverteilung innerhalb der Elektrodenschichten.

5.4 Berechnung des permeativen Transports

5.4.1 Vernachlässigung der Freiräume des Probenhalters

Der Druckabfall in den Freiräumen des Probenhalters kann gegenüber dem Druckabfall in der Kathodenschicht vernachlässigt werden. Abbildung 5-7 veranschaulicht die Aufteilung der Druckabfälle. Die Druckdifferenz Δp^{Mess} setzt sich aus dem gewünschten Druckabfall an dem porösen Körper $\Delta p^{\text{Porös}}$ und den Druckabfällen $\Delta p^{\text{Frm-oben}}$ und $\Delta p^{\text{Frm-unten}}$ in den Freiräumen des Probenhalters zusammen. Hellgraue Flächen kennzeichnen die durchströmten Bereiche des oberen und unteren Freiraums des Probenhalters, dunkelgraue Flächen kennzeichnen die Kathode. Der Anteil des Druckabfalls in den Freiräumen $\Delta p^{\text{Frm}} = \Delta p^{\text{Frm-o}} + \Delta p^{\text{Frm-u}}$ an dem gemessenen Druckabfall Δp^{Mess} ist kleiner als 0,01 % von Δp^{Mess} .

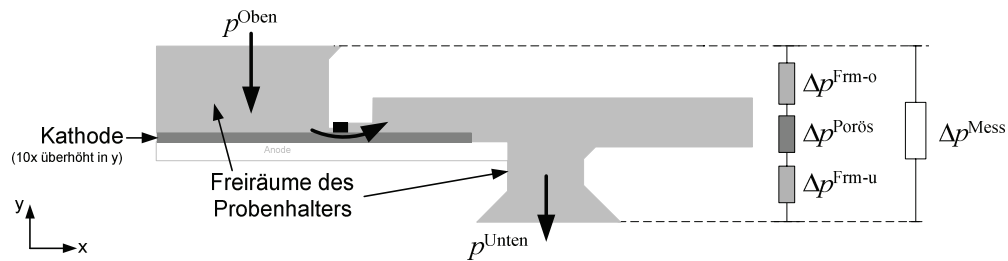


Abbildung 5-7: Durchströmte Bereiche des Probenhalters: Kathodenschicht (dunkelgrau) und Freiräume des Probenhalters (hellgrau).

Ermittlung des Druckverlusts in den Freiräumen des Probenhalters

In Blindversuchen wurden Gasströme durch den regulären Probenhalteraufbau mit eingeleiteter Zelle jedoch ohne eingefügte Dichtung geleitet und der Druckverlust Δp^{Frm} gemessen. Die Ventile V6 und V7 in Abbildung 3-7 auf Seite 44 wurden zu diesem Zweck geschlossen. Der Durchflussregler DR wurde zum Einstellen kleinerer Durchflüsse getauscht (Fa. Brooks

5850 TR, 100 ml/min N₂). Hinter dem Dosierventil DV2 wurde ein zusätzlicher Druckregler eingebaut, um die Druckverluste Δp^{Frm} bei verschiedenen Absolutdruckniveaus p_{Abs} zu messen (Fa. Bronkhorst F-7064-2C-F, Typ 'Back-Pressure'-Regler). Der Differenzdruckmesser (DP) wurde durch ein empfindlicheres Messgerät ersetzt. (Fa. MKS, Baratron 310 c, $\Delta p_{\text{max}} = 10 \text{ mbar}$).

Der Druckverlust Δp^{Frm} ist auf der linken Seite von Abbildung 5-8 für die Absolutdrücke von $p_{\text{Abs}} = 1, 2 \text{ bar}$ als Funktion des normierten Volumenstroms \dot{V}_{Mess} des Gases He für den Probenhalteraufbau der Kathodenschichten gezeigt. Die Linien sind Regressionsgeraden, welche durch den Ursprung gezwungen wurden. Die Steigungen k^{Frm} der Regressionsgeraden $\Delta p^{\text{Frm}} = k^{\text{Frm}} \cdot \dot{V}_{\text{Mess}}$ sind grau unterlegt. Auf der rechten Seite sind beispielhaft die gemessenen Druckdifferenzen Δp^{Mess} anhand der Kathodenschichtmessung (Z5877) als Funktion des Volumenstroms \dot{V}_{Mess} aufgetragen. Analog zu der linken Abbildung sind die Steigungen $\Delta p^{\text{Mess}} = k^{\text{Mess}} \cdot \dot{V}_{\text{Mess}}$ grau unterlegt dargestellt. Der Bereich des Volumenstroms der Druckverlustmessung Δp^{Frm} deckt die in den durchgeführten Messungen auftretenden Volumenströme ab, welche kleiner als 100 ml/min waren. Die Koeffizienten k^{Frm} sind um circa vier Größenordnungen kleiner als die Koeffizienten k^{Mess} . Der Anteil $A = 100 \cdot k^{\text{Frm}} / k^{\text{Mess}}$ des Druckverlustes Δp^{Frm} am gemessenen Differenzdruck Δp^{Mess} kann durch den Koeffizienten k^{Frm} bei 1 bar abgeschätzt werden. Der Anteil A ist für alle durchgeführten Kathoden- und Anodenschichtmessungen kleiner als 0,01%.

Alle Koeffizienten k^{Frm} der Gase H₂, He und N₂, ermittelt an den Probenhaltern für Anoden- und Kathodenschichten, sind in Anhang 10.4.6 aufgeführt.

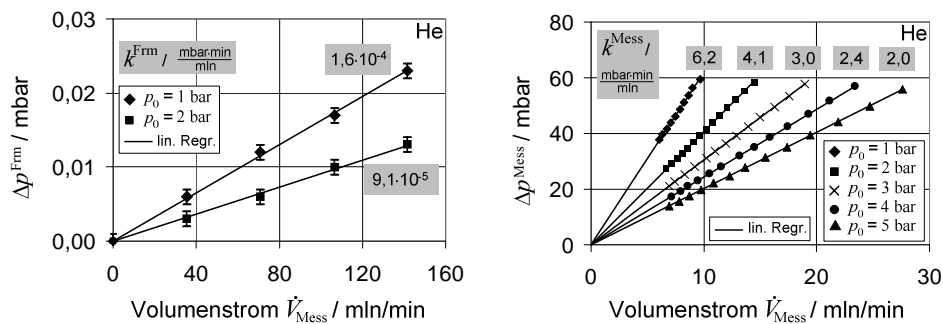


Abbildung 5-8: Druckverluste Δp^{Frm} und gemessene Druckdifferenzen Δp^{Mess} (Z5877) des Gases He in dem Probenhalteraufbau zur Vermessung der Kathodenschichten. Die Steigungen k^{Frm} und k^{Mess} der Regressionsgeraden sind grau unterlegt.

5.4.2 Transport ohne Berücksichtigung der Freiräume

Das Modellierungsgebiet ohne Berücksichtigung der Freiräume ist beispielhaft für die Kathodenschichtmessungen anhand der farbigen Druckverteilung innerhalb der Kathodenschicht in Abbildung 5-9 gezeigt. Die Radien r_A und r_K sind gemäß Abschnitt 5.3 berechnet. Der Druckabfall findet unterhalb der Dichtung statt. Zur besseren Darstellbarkeit ist eine Ka-

thodenschicht mit einer Dicke von 1 mm gewählt¹⁰. Dargestellt ist die Druckverteilung von Wasserstoff bei einem Druckniveau von $p_0 = 101,3 \text{ kPa}$ und einer aufgeprägten Druckdifferenz von $\Delta p_0 = 6 \text{ kPa}$ zum Zeitpunkt $t = 0 \text{ s}$.

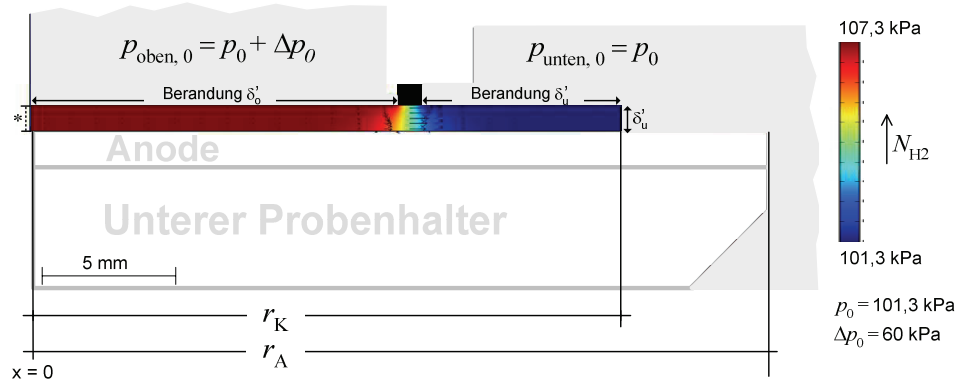


Abbildung 5-9: Modellierungsgebiet des permeativen Transports bei Kathodenschichtmessungen: Die Druckverteilung innerhalb der Kathodenschicht ist farblich dargestellt. Zur besseren Darstellbarkeit ist eine Kathodenschicht mit einer Dicke von 1 mm gezeigt.

5.4.3 Permeabilitätskoeffizient eines mittleren Drucks

Die numerische Berechnung des permeativen Transports kann durch Annahme eines konstanten, mittleren Drucks p bei der Berechnung des Permeabilitätskoeffizienten $B(p)$ vereinfacht werden. Die Druckverteilung $p(x)$ in der Kathodenschicht ist dann unabhängig von den Werten des Permeabilitätskoeffizienten und somit ebenfalls unabhängig von den Transportparametern. Diese Eigenschaft ermöglicht es, das Auswerteverfahren des eindimensionalen Transports auch für den zweidimensionalen Transport zu verwenden.

Die permeative Flussdichte N^{Perm} und die Massenerhaltung $\nabla N^{\text{Perm}} = 0$ lauten ohne (a) und mit (b) der Vereinfachung eines Permeabilitätskoeffizienten mittleren Drucks $B(p)$:

$$(a) \quad B(p): \quad N^{\text{Perm}} = -\frac{1}{RT} \cdot B(p) \cdot \nabla p \quad (5-3) \quad \nabla B(p) \nabla p = 0 \quad (5-4)$$

$$(b) \quad B(\bar{p}): \quad N^{\text{Perm}} = -\frac{1}{RT} \cdot B(\bar{p}) \cdot \nabla p \quad (5-5) \quad B(\bar{p}) \Delta p = 0 \quad (5-6)$$

Die Gültigkeit $N^{\text{Perm}} = N_{\bar{p}}^{\text{Perm}}$ dieser Vereinfachung folgt für den eindimensionalen Fall unmittelbar aus der analytischen Lösung für die molare Flussdichte N^{Perm} aus den Gleichungen (5-3) und (5-4). Diese Lösung wurde in Abschnitt 3.2.2.4.1 in Gleichung (3-14), Seite 45,

¹⁰ Eine Kathodenschicht mit einer realistischen Dicke von zum Beispiel $70 \mu\text{m}$ würde in überhöhter Darstellung die Druckverteilung verzerrt wiedergeben.

angegeben und ist identisch mit der Lösung für den permeativen Fluss aus den vereinfachten Transportgleichungen (5-5) und (5-6).

Die Berechnung der Flusssichte N^{Perm} mit einem Permeabilitätskoeffizienten $B(p)$ mittleren Drucks (5-5) kann auf den zweidimensionalen Fall des Modellierungsgebiets übertragen werden. Als Folge der Vereinfachung geht die Massenerhaltung (5-4) in Gleichung (5-6) über. Die Druckverteilung $p(x)$ wird dadurch unabhängig von den Werten des Permeabilitätskoeffizienten und somit ebenfalls unabhängig von den Transportparametern. Diese Eigenschaft ermöglicht es, das Auswerteverfahren des eindimensionalen Transports auch für den zweidimensionalen Transport zu verwenden.

Die Gültigkeit der Übertragung der Berechnung der Flusssichte N^{Perm} mit einem Permeabilitätskoeffizienten $B(p)$ mittleren Drucks auf das zweidimensionale Problem kann mit Hilfe eines Transformationsansatzes bestätigt werden. Diese Möglichkeit wurde am Jülicher Supercomputing Center (SCJ) von Herrn Dr. Steffen aufgezeigt. Anhand des Transformationsansatzes können die Abweichungen zwischen vereinfachter Flusssichte (5-5) und nicht vereinfachter Flusssichte (5-3) bestimmt werden. Der Transformationsansatz lautet:

$$B(\bar{p}^*) \nabla p^* = \alpha B(p) \nabla p, \text{ und} \quad (5-7)$$

$$p = p(p^*) \quad (5-8)$$

Die Druckverteilung des vereinfachten Problems wird durch den Druck p^* gekennzeichnet. α ist eine geeignete Konstante, welche die Flusssichte des vereinfachten Problems mit der Flusssichte des nicht vereinfachten Problems verknüpft. Der Transformationsansatz (5-7) führt auf die Differentialgleichung:

$$\frac{B(\bar{p}^*)}{\alpha \cdot B(p)} = \frac{dp}{dp^*} \quad (5-9)$$

Die Konstante α wird so gewählt, dass die Druckrandbedingungen des vereinfachten und des nicht vereinfachten Problems identisch sind: $p(p_o^*) = p_o^*$ und $p(p_u^*) = p_u^*$. In diesem Fall sind auch die mittleren Drücke identisch $p^* = p$, ebenso wie die zugehörigen Werte des Permeabilitätskoeffizienten $B(p) = B(p^*)$.

Aus der analytischen Lösung von Gleichung (5-9) folgt für die Konstante α unter Benutzung des linearisierten Permeabilitätskoeffizienten $B(p)$ die Identität $\alpha \equiv 1$. Vereinfachter und nicht vereinfachter Fluss sind damit nach Gleichung (5-7) identisch. Für in dem Druck p nicht lineare Permeabilitätskoeffizienten ist $\alpha \neq 1$.

Weiterhin kann aus der Differenz von vereinfachter Flusssichte, Gleichung (5-5), und nicht vereinfachter Flusssichte, Gleichung (5-3), mit dem Transformationsansatz, Gleichung (5-7), ein Fehler der Vereinfachung R_p^{Tr} bestimmt werden:

$$R_p^{Tr} = 100 \cdot \frac{\left\| \mathbf{N}_{\bar{p}^*}^{Perm} - \mathbf{N}^{Perm} \right\|}{\left\| \mathbf{N}^{Perm} \right\|} = 100 \cdot |\alpha - 1| \quad (5-10)$$

Der Fehler R_p^{Tr} wurde mit dem entsprechenden Fehler R_p^{Mod} verglichen, der durch Vergleich des mit Hilfe des numerischen Modells ermittelten, vereinfacht berechneten molaren Gesamtflusses W_p^{Perm} mit dem nicht vereinfachten molaren Gesamtfluss W^{Perm} bestimmt wurde:

$$R_p^{Mod} = 100 \cdot \frac{|W_{\bar{p}^*}^{Perm} - W^{Perm}|}{W^{Perm}} \quad (5-11)$$

Beide Fehler sind in Abbildung 5-10 gezeigt. Schwarze Kreise kennzeichnen den Fehler R_p^{Tr} des Transformationsansatzes. Graue Flächen kennzeichnen den Fehler R_p^{Mod} der numerisch berechneten molaren Gesamtflüsse. Auf der linken Seite ist der Transport unter Verwendung des linearisierten Permeabilitätskoeffizienten des MTPM dargestellt. Die analytische Lösung $R_p^{Tr} \equiv 0$ des Transformationsansatzes deckt sich mit dem numerisch ermittelten Fehler R_p^{Mod} . Auf der rechten Seite ist der Transport unter Verwendung des nichtlinearisierten Permeabilitätskoeffizienten des MTPM, aufgeführt in Gleichung (2-22) auf Seite 16, dargestellt. Die Fehler R_p^{Tr} und R_p^{Mod} sind ungleich Null. Beide Vergleiche wurden anhand einer Standardgeometrie der Kathodenschichten mit einer Schichtdicke von $d_k = 70 \mu\text{m}$ durchgeführt. Die Berechnung des Fehlers R_p^{Tr} mit Hilfe des Transformationsansatzes ist unabhängig von der Geometrie des Transportproblems und wird ohne numerisches Modell durchgeführt. Der Vergleich des Fehlers R_p^{Tr} mit dem Fehler R_p^{Mod} bestätigt das numerische Modell in Bezug auf die integrale Größe des molaren Flusses W^{Perm} an den Berandungen des Lösungsgebiets δ'_O und δ'_U . Die Berandungen δ'_O und δ'_U sind in Abbildung 5-9 gezeigt.

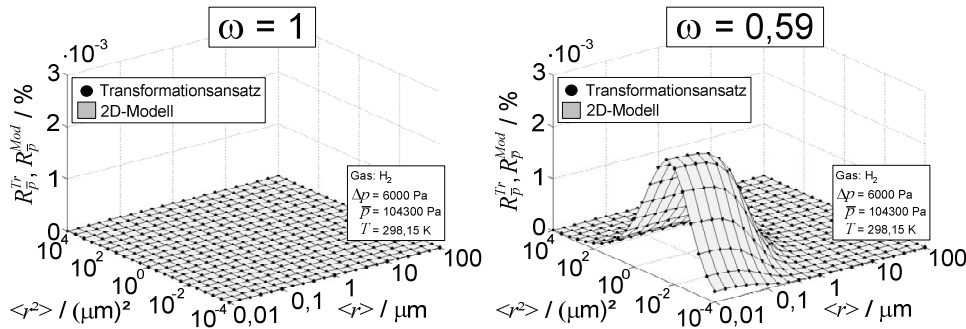


Abbildung 5-10: Vergleich der Fehler R_p^{Tr} und R_p^{Mod} zwischen Transformationsansatz und numerischem Modell.

Die qualitative Änderung des Druckprofils $p(x)$ und des Druckgradientenprofils $dp(x)/dx$ bei Verwendung eines Permeabilitätskoeffizienten mittleren Drucks $B(p)$ gegenüber denjenigen Verläufen, welche mit einem linear vom Druck p abhängigen Permeabilitätskoeffizienten $B(p)$ berechnet wurden, sind in Abbildung 5-11 schematisch für den eindimensionalen Fall

gezeigt. Die in der Ortsvariablen x nicht linearen Größen p und dp/dx gehen unter der Vereinfachung in einen linear von x -abhängigen Druck p^* und einen konstanten Gradienten dp^*/dx über.

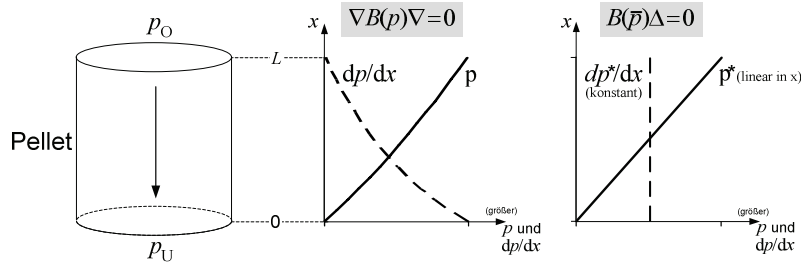


Abbildung 5-11: Verläufe des Drucks $p(x)$ und des Druckgradienten $dp(x)/dx$ unter Verwendung eines vom Druck $p(x)$ abhängigen Permeabilitätskoeffizienten (mittig), Gl. (5-3) und (5-4), und einem Permeabilitätskoeffizienten mittleren Drucks p (rechts), Gl. (5-5) und (5-6).

Die Änderungen dieser Größen können in einem algebraischen Sinne mit der geforderten Konstanz des permeativen Flusses begründet werden. Im nicht vereinfachten Fall variiert der Permeabilitätskoeffizient $B(p)$ innerhalb des Lösungsgebiets. Aufgrund der Druckrandbedingung $p_O > p_U$ ist $B(p_O)$ an der Stelle $x = L$ größer als $B(p_U)$ an der Stelle $x = 0$. Als Folge bildet sich im unteren Bereich des Pellets ein größerer Gradient dp/dx aus als im oberen Bereich. Es stellt sich dann ein konstanter Fluss N^{Perm} ein, welcher durch das Produkt aus Permeabilitätskoeffizient $B(p)$ und Gradient dp/dx bestimmt ist. Wird ein konstanter Permeabilitätskoeffizient $B(p)$ mittleren Drucks p angesetzt, geht der Druck in einen linearen Verlauf mit einem konstanten Gradienten dp/dx über. Das Produkt aus Permeabilitätskoeffizient und Druckgradient und somit der Fluss sind dann konstant.

5.4.4 Parametrisierte Darstellung des permeativen Transports

5.4.4.1 Parametrierter Ausdruck

Der permeative Transport in der untersuchten Schicht kann mit einem geschlossenen Ausdruck dargestellt werden. Der Ausdruck lautet für den molaren Gesamtfluss $W = \int N^{\text{Perm}} dA$ durch die Berandungen δ'_O und δ'_U der Kathodenoberflächen, dargestellt in Abbildung 5-9:

$$\int_{\text{Kathodenoberfläche } \gamma_O \text{ oder } \gamma_U} N^{\text{Perm}} dA = c_F(d_K, l_D, \bar{r}) \cdot \frac{1}{RT} \cdot B(\bar{p}) \cdot \Delta p, \text{ mit} \quad (5-12)$$

$$c_F = c_{EA} \cdot c_{Kr} \quad (5-13)$$

$$c_{EA} = 2 \cdot \pi \cdot \bar{r} \cdot \frac{d_K}{l_D^*} = \frac{A_r}{l_D^*} \quad (5-14)$$

$$c_{Kr} = \left[1 + 0,0656 \left(\frac{l_D^*}{r} \right)^3 + 0,0126 \left(\frac{l_D^*}{r} \right)^2 + 0,0219 \left(\frac{l_D^*}{r} \right)^1 \right]^{-1} \quad (5-15)$$

$$l_D^* = l_D + 2 \cdot d_K \cdot k_{EA} \quad \text{mit } k_{EA} = 0,441 \quad (5-16)$$

Gleichung (5-12) gilt bei Kathodenschichtmessungen für folgende Kombinationen von Kathodenschichten und Dichtungen: Kathodenschichten $d_K = 50 - 500 \mu\text{m}$, Auflagelängen $l_D = 1 - 10 \text{ mm}$, mittlerer Radius der Dichtung $r = 7,5 - 16,5 \text{ mm}$. Dieser Bereich wurde durch Vergleich mit dem in den Abschnitten 5.4.2 und 5.4.3 vorgestellten numerisch berechneten Transport validiert. Die Abweichungen zwischen Modell und Gleichung (5-12) sind kleiner als 0,25 %. Der Bereich an Geometrien für die Anodenschichtmessungen ist festgelegt durch: Anodenschichten $d_A = 100 - 1700 \mu\text{m}$, Auflagelängen $l_D = 2 - 10 \text{ mm}$, mittlerer Radius der Dichtung $r = 9,5 - 21,5 \text{ mm}$. Die Abweichungen zwischen Modell und Gleichung (5-12) sind hier kleiner als 0,4 %.¹¹

Der molare Gesamtfluss des zweidimensionalen Transports durch die Kathodenschicht ist proportional zu der aufgeprägten Druckdifferenz Δp , dem Permeabilitätskoeffizienten mittleren Drucks $B(p)$ und einem geometrischen Faktor c_F . Der geometrische Faktor c_F spiegelt den Anteil des Transportwiderstandes wider, der auf die Form des durchströmten Volumens in der Kathodenschicht zurückzuführen ist. Der Buchstabe F indiziert die Form des Volumens.

Diese Beschreibung ist analog zu derjenigen der molaren Flussdichte N^{Perm} in Gleichung (3-14) auf Seite 45 des eindimensionalen Transports in dem Pellet. Es folgt dort für den molaren Gesamtfluss $W = \int N dA = N^{\text{Perm}} \cdot A_{\text{Pellet}}$ durch die Pelletoberfläche A_{Pellet} :

$$\int_{\text{Pelletoberfläche}} N^{\text{Perm}} dA = \frac{A_{\text{Pellet}}}{L} \cdot \frac{1}{RT} \cdot B(\bar{p}) \cdot \Delta p \quad (5-17)$$

An die Stelle des Quotienten aus Pelletoberfläche A_{Pellet} und Länge L des Pellets tritt in dem zweidimensionalen Transport der geometrische Faktor c_F .

¹¹ Die Einschränkung der Gültigkeit des geschlossenen Ausdrucks (5-12) auf die angegebenen Bereiche an Geometrien ist nicht auf die in Abschnitt 5.4.4.2 angegebene Vorgehensweise der Näherung zurückzuführen, sondern auf Abweichungen der Druckverteilung bei Ein- und Austritt in die Kathodenschicht von seiner ungestörten Form. Als ungestört wird hier eine Druckverteilung bezeichnet, wenn diese nicht durch die seitlichen Ränder des Modellierungsgebietes beeinflusst wird. Die seitlichen Ränder des Modellierungsgebietes sind zum einen der vertikale Teil der Berandung δ'_{U} und zum anderen der mit einem * markierte, vertikale "Rand" des Modellierungsgebietes der Kathodenschicht auf der Symmetrieachse bei $x = 0$ (siehe Abbildung 5-9). Der Einfluss des mit einem * markierten "Rands" ist die gegenseitige Beeinflussung von Gasteilchen beim Einströmen in die Kathodenschicht. Der innere "Rand" kann Einfluß bei kleinen mittleren Radien und großen Auflagelängen und Kathodenschichten haben. Die äußere Berandung γ_{U} kann Einfluß bei großen mittleren Radien, großer Kathodenschichtdicke und großer Auflagelänge haben. Der Ausschluss des Einflusses dieser Ränder führt zu der Wahl eingeschränkter Bereiche an Geometrien.

Der Kehrwert des Quotienten A_{Pellet}/L beziehungsweise des geometrischen Faktors c_F kann als Anteil R_F des Transportwiderstands R^{Perm} aufgefasst werden, der auf die Form des jeweils durchströmten Volumens zurückzuführen ist:

$$N^{\text{Perm}} \cdot A_{\text{Pellet}} = \frac{1}{{}^1D R_F} \cdot \frac{1}{RT} \cdot B(\bar{p}) \cdot \Delta p, \text{ mit } {}^1D R_F = \frac{L}{A_{\text{Pellet}}} \quad (5-18)$$

$$\int_{\text{Kathodenoberfläche } \gamma_O \text{ oder } \gamma_U} N^{\text{Perm}} = \frac{1}{{}^2D R_F} \cdot \frac{1}{RT} \cdot B(\bar{p}) \cdot \Delta p, \text{ mit } {}^2D R_F = \frac{1}{c_F} \quad (5-19)$$

Ausgehend von dem Anteil ${}^1D R_F$ des eindimensionalen Transports kann dieser entsprechend der charakteristischen Unterschiede zwischen zwei- und eindimensionaler Strömungskonfiguration zu einem Anteil ${}^2D R_F$ erweitert werden.

5.4.4.2 Adaption des Widerstandsanteils ${}^1D R_F$

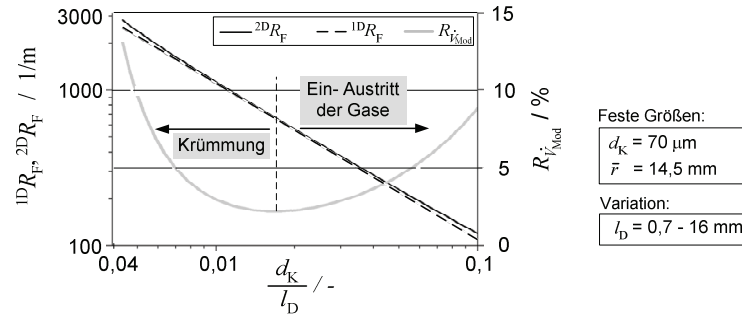
Die Adaption des Widerstandsanteils ${}^1D R_F$ berücksichtigt zwei Merkmale, welche den zweidimensionalen von dem eindimensionalen Transport unterscheiden. Diese Unterschiede sind zum einen das Ein- und Ausströmen in die Kathodenschicht in der Nähe von innerer und äußerer Berandung der Dichtung. Zum anderen besitzt das durchströmte Volumen aufgrund der kreisrunden Dichtung eine Krümmung. Als Folge hiervon ändert sich der Querschnitt des durchströmten Volumens. Die Adaption des Widerstandsanteils ${}^1D R_F$ beinhaltet aus diesem Grund zwei Korrekturglieder, welche dem Anteil ${}^1D R_F$ hinzugefügt werden. Abbildung 5-12 veranschaulicht diesen Zusammenhang.

Das Diagramm a) zeigt beispielhaft den zweidimensionalen Widerstandsanteil ${}^2D R_F$ und den eindimensionalen Widerstandsanteil ${}^1D R_F$ einer Kathodenschicht der Dicke $d_K = 70 \mu\text{m}$ und eines mittleren Radius' der Dichtung von $r = 14,5 \text{ mm}$ unter Variation der Auflagelänge l_D von 0,7 bis 16 mm. In dem Widerstandsanteil ${}^1D R_F$, welcher in Gleichung (5-18) angegeben ist, geht bei dem Wechsel von Pellet zu Kathodenschicht die Länge L und die durchströmte Fläche A_{Pellet} des Pellets in die Auflagelänge l_D und die durchströmte Fläche $A_r = 2 \cdot \pi \cdot r$ der Kathodenschicht über.

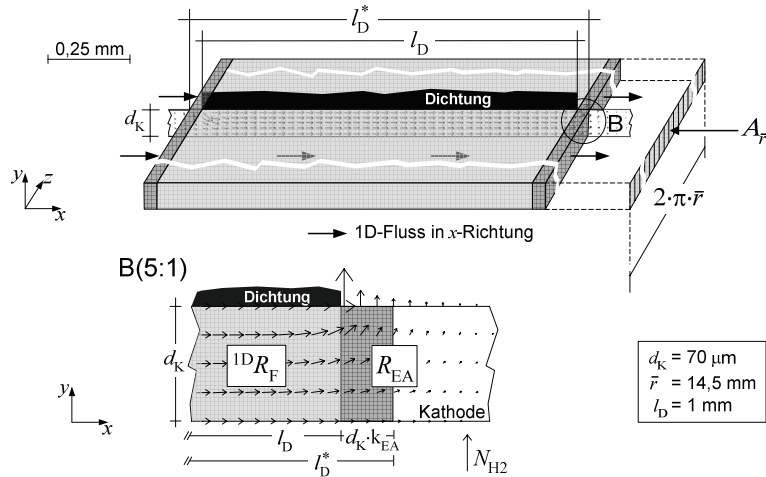
Eine schwarze Kurve kennzeichnet den Widerstandsanteil ${}^2D R_F$ des zweidimensionalen Modells. Aufgetragen ist der Widerstandsanteil ${}^2D R_F$ über dem Quotienten d_K / l_D . Weiter ist der Widerstandsanteil ${}^1D R_F$ anhand einer gestrichelten Linie gezeigt. Diesen Widerstand besitzt ein Quader, der dem Kathodenschichtraum unmittelbar unterhalb der Dichtung ähnelt. Dieser Quader ist in Teilbild b) hellgrau dargestellt. Der Quader besitzt in Strömungsrichtung die Länge l_D . Die durchströmte Querschnittsfläche besitzt die Höhe d_K und die Länge $2 \cdot \pi \cdot r$. Der Quader berücksichtigt nicht das Ein- und Austreten des Gases in die Kathodenschicht. Der Austritt des Gases ist in der Ausschnittvergrößerung B dargestellt.

Das Volumen des Quaders gleicht dem Volumen des realen Kathodenschichttraums unmittelbar unterhalb der gekrümmten Dichtung. Der Kathodenschichtraum unterhalb der Dichtung ist in Teilbild c) hellgrau dargestellt. Der Quader in Teilbild b) ist im Gegensatz zu diesem Teil des Kathodenschichttraums nicht gekrümmt und besitzt daher keine Querschnittsveränderung ΔA^* entlang der Strömungsrichtung.

- a) Einflüsse auf $^{2D}R_F$: - Ein- und Austritt der Gase in die Kathodenschicht
- Krümmung des durchströmten Volumens



- b) vereinfachtes Modell ohne Krümmung: Bestimmung $^{2D}R_{EA}$



- c) reguläres Modell: Bestimmung ϕ

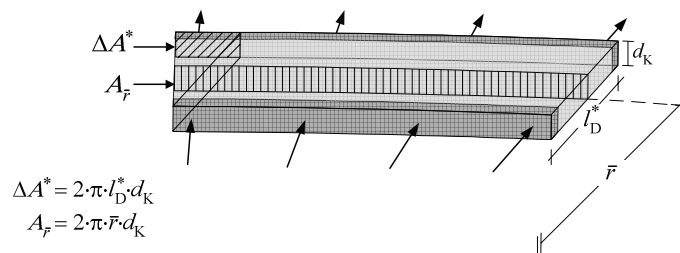


Abbildung 5-12: Identifikation eines geschlossenen Ausdrucks zur Beschreibung des permeativen Transports: a) Beispielhafte Darstellung des Einflusses von Krümmung und Ein- und Austritt der Gase in die Kathode auf den Transportwiderstand. b) Ermittlung des Widerstandanteils $^{2D}R_{EA}$ zur Erfassung des Ein- und Ausströmens in die Schicht anhand eines Modells ohne Krümmung. c) Bestimmung der Korrekturgröße ϕ zur Berücksichtigung des Einflusses der Krümmung auf den Transportwiderstand.

Eine graue Linie in Diagramm a) kennzeichnet die prozentuale Abweichung $R_{\dot{V}_{\text{Mod}}}$ des Volumenstroms \dot{V}_{Mod} , welcher aus der Differenz der Transportwiderstandsanteile $^{2D}R_F$ und $^{1D}R_F$ folgt. Die Abweichung $R_{\dot{V}_{\text{Mod}}}$ besitzt ein Minimum, angezeigt durch eine senkrechte Linie. Ausgehend von dem Minimum zeigt sich ein gegenläufiger Einfluss der beiden abweichenden Merkmale zwischen eindimensionalem und zweidimensionalem Transport:

Für größer werdende Quotienten d_K/l_D fällt die Vernachlässigung des Ein- und Austritts der Gase in die Kathodenschicht aufgrund der Verkleinerung der Auflagelänge l_D und somit einer Verkleinerung des Widerstands $^{1D}R_F$ stärker ins Gewicht. Die Querschnittsveränderung ΔA^* hingegen verringert sich mit kleiner werdender Auflagelänge l_D .

Für kleiner werdende Quotienten d_K/l_D nimmt der Einfluß der Querschnittsänderung ΔA^* aufgrund zunehmender Auflagelänge l_D zu. Der Einfluß der Vernachlässigung des Ein- und Austritts aus der Kathodenschicht nimmt ab.

Die Adaption des Widerstands $^{1D}R_F$ wird in zwei Schritten durchgeführt. Zunächst wird der Effekt des Ein- und Austretens in die Kathodenschicht in einem Modell ohne Krümmung berücksichtigt. Diese vereinfachte Transportsituation wird durch einen Widerstandsanteil $^{2D}R_{EA}$ beschrieben. Der Effekt der Querschnittsveränderung ist hierbei ausgeschlossen. Anschließend wird der Einfluss der Querschnittsveränderung des regulären Modells als Korrekturfaktor φ des Widerstandsanteils $^{2D}R_{EA}$ des vereinfachten Modells ohne Krümmung berücksichtigt:

$$^{2D}R_F = ^{2D}R_{EA} \cdot \varphi, \text{ mit} \quad (5-20)$$

$$c_{EA} = \frac{1}{^{2D}R_{EA}} \text{ und } c_{Kr} = \frac{1}{\varphi} \quad (5-21)$$

Bestimmung des Anteils $^{2D}R_{EA}$

Der Anteil $^{2D}R_{EA}$ wird als Summe aus dem eindimensionalen Anteil $^{1D}R_F$ und einem Anteil R_{EA} geschrieben.

$$^{2D}R_{EA} = ^{1D}R_F + 2 \cdot R_{EA} \quad (5-22)$$

Die Ausschnittsvergrößerung B des Teilbildes b) zeigt den Anteil R_{EA} . Er berücksichtigt den zusätzlichen Widerstand aufgrund des Ein- und Austretens der Gase in die Kathodenschicht. Dieser zusätzliche Anteil ist aufgrund der Zylindersymmetrie in der y - x -Ebene beschrieben. Die Ausdehnung $2 \cdot \pi \cdot r$ des durchströmten Volumens ist für beide Anteile $^{1D}R_F$ und R_{EA} identisch. Gleichung (5-22) lautet faktorisiert:

$$^{2D}R_{EA} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot \bar{r}} \left(\frac{l_D}{d_K} + 2 \cdot k_{EA} \right) \quad (5-23)$$

Es folgt eine dimensionslose Größe k_{EA} zur Erfassung des Ein- und Austritts in die Kathodenschicht. Die Größe k_{EA} wurde anhand eines zweidimensionalen Modells der Kathodenschichten ohne Zylindersymmetrie entsprechend Teilbild b) bestimmt. Die Krümmung wird auf diese Weise ausgeschlossen.

Die linke Seite der Abbildung 5-13 zeigt die Größe k_{EA} aufgetragen über dem Quotienten d_K/l_D . Die untersuchten Modellvarianten werden durch den Bereich $d_K = 50$ bis $500 \mu\text{m}$, $l_D = 0,01$ bis 10 mm und $r = 7,5$ bis $27,5 \text{ mm}$ beschrieben. Die Kurven k_{EA} sind durch die Kathodenschichtdicke d_K und den mittleren Radius der Dichtung r parametrisiert und fallen für die verschiedenen Modellvarianten zusammen. Die Größe k_{EA} ist allein durch den Quotienten d_K/l_D bestimmt.

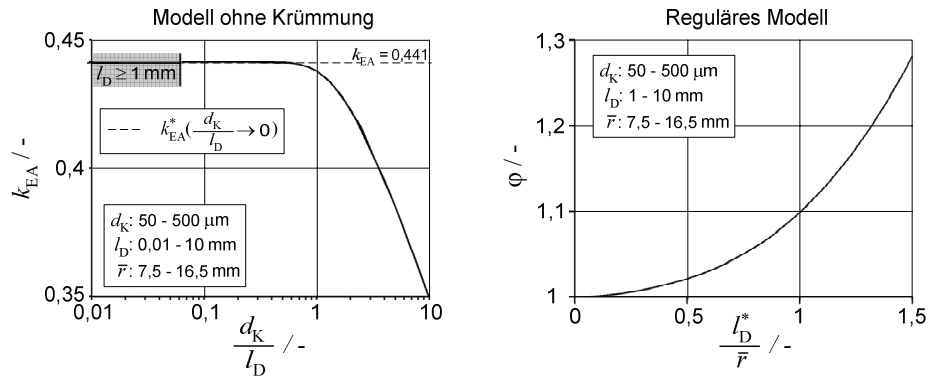


Abbildung 5-13: Links: Bestimmung der Größen k_{EA} anhand eines Modelltyps ohne Krümmung. Rechts: Bestimmung des Korrekturfaktors ϕ anhand des regulären Modelltyps.

Mit kleiner werdendem Quotienten d_K/l_D beginnt die Größe k_{EA} etwa ab der Gleichheit von Kathodenschichtdicke d_K und Auflagelänge l_D gegen den Wert $k_{EA} = 0,441$ zu konvergieren. Die Aufteilung des gesamten Transportwiderstands ${}^{2D}R_{EA}$ in einen dem eindimensionalen Fall entsprechenden Anteil ${}^{1D}R_F$ unterhalb der Dichtung und einem als hiervon unabhängig betrachteten Anteil R_{EA} bei Ein- und Austritt in die Kathodenschicht beginnt ab der Gleichheit von Kathodenschichtdicke und Auflagelänge mit kleiner werdendem Quotienten d_K/l_D zuzutreffen.

Experimentell handhabbar sind Dichtungen mit Auflagelängen ab 1 mm . Der Wert k_{EA} wurde aus diesem Grund durch Mittelung für die angegebenen Modellvarianten ab Auflagelängen von $l_D = 1 \text{ mm}$ bestimmt. Dieser Wertebereich des Quotienten d_K/l_D ist durch ein graues Rechteck angezeigt.

Eine erweiterte Auflagelänge l_D^* lässt sich durch algebraische Erweiterung der Größe k_{EA} mit der Kathodenschichtdicke d_K anhand Gleichung (5-23) bestimmen:

$${}^{2D}R_{EA} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot \bar{r}} \left(\frac{l_D^*}{d_K} \right), \text{ mit} \quad (5-24)$$

$$l_D^* = l_D + 2 \cdot d_K \cdot k_{EA} \quad (5-25)$$

Das zu der erweiterten Auflagelänge l_D^* gehörige zusätzliche Volumen ist in Abbildung 5-12 b) durch dunkelgraue Füllung gekennzeichnet. Dieses zusätzliche Volumen vergrößert den Widerstand des eindimensionalen Transports um einen Anteil, welcher in dem vereinfachten zweidimensionalen Modell ohne Krümmung dem Ein- und Austritt in die Kathodenschicht geschuldet ist.

Bestimmung des Korrekturfaktors φ

Der Einfluss der Querschnittsveränderung der durchströmten Fläche wird anhand des Korrekturfaktors φ gemäß Gleichung (5-20) ermittelt.

$$\varphi = \frac{{}^{2D}R_F}{{}^{2D}R_{EA}} \quad (5-26)$$

Der Widerstandsanteil ${}^{2D}R_{EA}$ wird nach Gleichung (5-24) berechnet. Der Widerstandsanteil ${}^{2D}R_F$ wird mit Hilfe des regulären numerischen Modells berechnet. Der Korrekturfaktor φ wird für die weiter oben angegebenen Modellvarianten ab Auflagelängen von $l_D \geq 1$ mm bestimmt. Die rechte Seite der Abbildung 5-13 zeigt die Werte des Korrekturfaktors φ aufgetragen über der relativen Querschnittsänderung $\Delta A^*/A_r = l_D^*/r$. Die Kurven der verschiedenen Modellvarianten fallen bei dieser Auftragung zusammen. Parametrisiert sind die Kurven durch die Kathodenschichtdicke d_K und den mittleren Radius der Dichtung r .

Die Querschnittsflächen ΔA^* und A_r sind in Teilbild c) der Abbildung 5-12 durch schräg- und senkrechtgestreifte Flächen gekennzeichnet. Die Querschnittsänderung ΔA^* wird mit der erweiterten Auflagelänge l_D^* berechnet. Die zugehörigen, zusätzlichen Volumenanteile sind dunkelgrau dargestellt. Die Querschnittsänderung ΔA^* ist größer als die Querschnittsänderung, welche bei Zugrundelegung eines dem eindimensionalen Transports zugehörigen, kleineren Volumens mit zugeordneter Auflagelänge l_D^* folgt. Letzteres Volumen ist hellgrau dargestellt. Der Quotient $\Delta A^*/A_r = l_D^*/r$ berücksichtigt auf diese Weise den Effekt des Ein- und Austretens der Gase in die Kathodenschicht und reduziert die verschiedenen Modellvarianten auf den unterschiedlich starken Einfluss der Krümmung auf den Transport. Mit Hilfe eines Polynoms 3. Grades kann der Korrekturfaktor φ als Funktion des Quotienten l_D^*/r erfasst werden. Das Polynom ist in Gleichung (5-15) angegeben.

5.5 Berechnung des diffusiven Transports

Die Berechnung des diffusiven Transports wird sowohl mit als auch ohne Berücksichtigung der Freiräume des Probenhalters durchgeführt. Die unterschiedliche Berechnung erfolgt aufgrund der Unsicherheit in der Kenntnis der Randbedingungen beim diffusiven Transport. Die Ursache für die Unsicherheit in den Randbedingungen des diffusiven Transports wurde in Abschnitt 5.3.2 erläutert. In den Abschnitten 5.5.1 und 5.5.2 werden nachfolgend beide Berechnungsmöglichkeiten beschrieben.

5.5.1 Transport ohne Berücksichtigung der Freiräume

Die Vernachlässigung des Transports in den Freiräumen des Probenhalters erfolgt entsprechend den Erläuterungen in Abschnitt 5.3.2 aufgrund der Unsicherheit der Kenntnis der Randbedingungen. Das vereinfachte Modellierungsgebiet des Probenhalters ist in Abbildung 5-14 durch eine farbige Molenbruchverteilung y_A für das Gaspaar H_2/N_2 dargestellt.

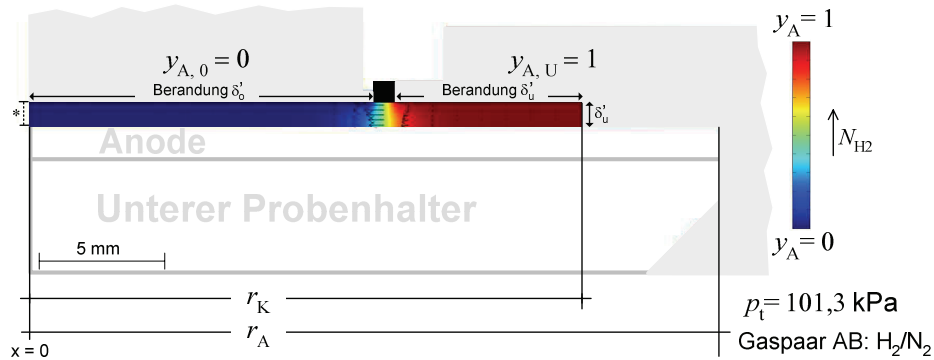


Abbildung 5-14: Modellierungsgebiet des diffusiven Transports bei Kathodenschichtmessungen ohne Berücksichtigung der Freiräume des Probenhalters: Die Molenbruchverteilung y_A innerhalb der Kathodenschicht ist farblich dargestellt. Zur besseren Darstellbarkeit ist eine Kathodenschicht mit einer Dicke von 1 mm gezeigt.

Der Konzentrationsabfall findet unterhalb der Dichtung statt. Der diffusive Transport kann in dieser einfachen Geometrie in gleicher Weise wie der permeative Transport mit einem geschlossenen Ausdruck dargestellt werden. Der geschlossene Ausdruck des permeativen Transports ist in den Gleichungen (5-12) bis (5-16) auf den Seiten 77 und 78 aufgeführt.

5.5.1.1 Transportkoeffizient ohne Ortsabhängigkeit des Molenbruchs

Die numerische Berechnung der Molenbruchverteilung wird durch Annahme eines vom Molenbruch unabhängigen Transportkoeffizienten vereinfacht. Die diffusive Flussdichte N_A^{Diff} und die Massenerhaltung $\nabla N_A^{Diff} = 0$ lauten ohne (a) und mit dieser Vereinfachung (b):

$$(a) \quad N_A^{Diff} = -\psi \cdot c_T \cdot \left[\frac{1 - \alpha_{AB} y_A(x, y)}{D_{AB}^m} + \frac{1}{D_A^K} \right]^{-1} \nabla y_A$$

$$= -\psi \cdot c_T \cdot f_A^{Diff}(y_A(x, y), < r >) \nabla y_A \quad (5-27)$$

$$\text{mit } f_A^{Diff}(y_A(x, y), < r >) =: \left[\frac{1 - \alpha_{AB} y_A(x, y)}{D_{AB}^m} + \frac{1}{D_A^K} \right]^{-1} \quad (5-28)$$

$$\nabla N_A^{Diff} = -\psi \cdot c_T \cdot \nabla f_A^{Diff}(y_A(x, y), < r >) \nabla y_A = 0 \quad (5-29)$$

$$(b) \quad N_A^{Diff} = -\psi \cdot c_T \cdot \frac{D_{AB}}{\alpha_{AB}} \ln \left(\frac{1 + \frac{D_{AB}^m}{D_A^K}}{1 - \alpha_{AB} + \frac{D_{AB}^m}{D_A^K}} \right) \cdot \nabla y_A \quad (5-30)$$

$$= -\psi \cdot c_T \cdot f_{A,const}^{Diff}(<r>) \cdot \nabla y_A$$

$$\text{mit } f_{A,const}^{Diff}(<r>) =; \frac{D_{AB}}{\alpha_{AB}} \ln \left(\frac{1 + \frac{D_{AB}^m}{D_A^K}}{1 - \alpha_{AB} + \frac{D_{AB}^m}{D_A^K}} \right) \quad (5-31)$$

$$\nabla N_A^{Diff} = -\psi \cdot c_T \cdot f_{A,const}^{Diff}(<r>) \cdot \Delta y_A = 0 \quad (5-32)$$

Die vereinfachte Flussdichte (5-30) wurde aus der analytischen Lösung des nicht vereinfachten, eindimensionalen Transportproblems, Gleichungen (5-27) und (5-29), abgeleitet. In letzterem Fall war eine analytische Lösung für die Flussdichte N_A^{Diff} durch Integration über das Lösungsgebiet möglich. Diese Lösung wurde in Abschnitt 3.1.2.4 in Gleichung (3-7) aufgeführt. Durch die Integration fließen die Molenbruch-Randbedingungen $y_{A,O}$ und $y_{A,U}$ in den konstanten Transportkoeffizienten $f_{A,const}^{Diff}$, Gleichung (5-31), ein und gleichzeitig wird die Abhängigkeit des Transportkoeffizienten von dem ortsabhängigen Molenbruch $y_A(x,y)$ aufgehoben.¹²

Die Gültigkeit der Vereinfachung folgt für den eindimensionalen Fall aus dem Vergleich der Lösung des nicht vereinfachten Problems, Gleichung (3-7) auf Seite 38, mit der Lösung des vereinfachten Problems, ermittelt anhand der Gleichungen (5-30) und (5-32).

Für den zweidimensionalen Fall wurde die Gültigkeit dieser Vereinfachung empirisch am Beispiel einer Standardkathodenschicht von $d_K = 70 \mu\text{m}$ durch diskreten Vergleich der vereinfachten und nicht vereinfachten molaren Flussdichte sowie der molaren Gesamtflüsse überprüft. Der Vergleich wurde für das Gaspaar H_2/N_2 unter Standardbedingungen und für Werte des Porenradius von $<r> = 0,01 \mu\text{m}$ bis $56 \mu\text{m}$ durchgeführt. Weiterhin liefert der in Abschnitt 5.4.3 aufgeführte Transformationsansatz (5-7) unabhängig von der Geometrie die Identität $\alpha \equiv 1$.

Als Folge der Vereinfachung geht die Massenerhaltung (5-29) in Gleichung (5-32) über. Die Molenbruchverteilung $y_A(x,y)$ wird unabhängig von den Werten des Transportparameters $<r>$.

¹² Die Integration der nicht vereinfachten Flussdichte (5-27) über das eindimensionale Lösungsgebiet liefert allgemein den Ausdruck $f_{A,const}^{Diff}$ als Funktion der Randbedingungen $y_{A,O}$ und $y_{A,U}$:

$$N_A^{Diff} = \frac{1}{L} \psi \cdot c_i \cdot \frac{D_{AB}}{\alpha_{AB}} \ln \left(\frac{1 - \alpha_{AB} \cdot y_{A,O} + \frac{D_{AB}^m}{D_A^K}}{1 - \alpha_{AB} \cdot y_{A,U} + \frac{D_{AB}^m}{D_A^K}} \right)$$

Mit den Randbedingungen $y_{A,O} = 0$ ($x = L$) und $y_{A,U} = 1$ ($x = 0$), so dargestellt in Abbildung 3-3 auf Seite 35, folgt der Ausdruck $f_{A,const}^{Diff}$ in Gleichung (5-30).

Die Molenbruchverteilung hängt nur noch von der Geometrie des vom Transport durchsetzten Volumens ab; eine parametrisierte Darstellung des molaren Gesamtflusses kann dann für einen begrenzten Umfang an Geometrievarianten des Kathodenschichtmodells gewonnen werden.

5.5.1.2 Parametrisierte Darstellung des diffusiven Transports

Die parametrisierte Darstellung des molaren, diffusiven Nettoflusses $W^{\text{Diff}} = \alpha_{AB} \cdot \int N_A^{\text{Diff}} dA$ durch die Berandungen δ'_O und δ'_U der Kathodenoberfläche lautet:

$$\int N^{\text{Diff}} dA = c_F (d_K, l_D, \bar{r}) \cdot \alpha_{AB} \cdot \psi \cdot c_t \cdot f_{A, \text{const}}^{\text{Diff}}, \text{ mit} \quad (5-33)$$

Kathodenoberfläche δ'_O oder δ'_U

$$c_F = c_{EA} \cdot c_{Kr} \quad (5-34)$$

$$c_{EA} = 2 \cdot \pi \cdot \bar{r} \cdot \frac{d_K}{l_D^*} = \frac{A_r}{l_D^*} \quad (5-35)$$

$$c_{Kr} = \left[1 + 0,0656 \left(\frac{l_D^*}{\bar{r}} \right)^3 + 0,0126 \left(\frac{l_D^*}{\bar{r}} \right)^2 + 0,0219 \left(\frac{l_D^*}{\bar{r}} \right)^1 \right]^{-1} \quad (5-36)$$

$$l_D^* = l_D + 2 \cdot d_K \cdot k_{EA} \quad \text{mit } k_{EA} = 0,441 \quad (5-37)$$

Die Berandungen δ'_O und δ'_U der Kathodenoberflächen sind in Abbildung 5-14 dargestellt. Die Ableitung des Ausdrucks c_F erfolgt analog zu der parametrisierten Darstellung des permeativen Transports. Diese Ableitung ist in Abschnitt 5.4.4 erläutert. Der Ausdruck c_F erfasst die Anteile des Transportwiderstands, welche auf die Form des vom Transport durchsetzten Volumens zurückzuführen sind.

Entsprechend ist der Gültigkeitsbereich der Gleichungen (5-33) bis (5-37) derselbe wie der des permeativen Transports. Kathodenschichtmessungen können auf diese Weise für folgende Kombinationen von Kathodenschichten und Dichtungen dargestellt werden: Kathodenschichten $d_K = 50 - 500 \mu\text{m}$, Auflagelängen $l_D = 1 - 10 \text{ mm}$, mittlerer Radius der Dichtung $\bar{r} = 7,5 - 16,5 \text{ mm}$. Die Abweichungen zwischen Modell und Gleichung (5-33) sind kleiner als 0,25 %. Der Bereich an Geometrien für die Anodenschichtmessungen ist gegeben durch: Anodenschichten $d_A = 100 - 1700 \mu\text{m}$, Auflagelängen $l_D = 2 - 10 \text{ mm}$, mittlerer Radius der Dichtung $\bar{r} = 9,5 - 21,5 \text{ mm}$. Die Abweichungen zwischen Modell und Gleichung sind hier kleiner als 0,4 %.

5.5.2 Transport mit Berücksichtigung der Freiräume

Abbildung 5-15 zeigt das vereinfachte Modell des Probenhalters gemäß den Erläuterungen in Abschnitt 5.3. Aus Gründen der besseren Darstellbarkeit ist eine Kathode von 1 mm Dicke abgebildet. Berechnet ist die Konzentrationsverteilung des Gaspaars H_2/N_2 . Dargestellt ist der Molenbruch der Wasserstoffkomponente y_{H_2} . Die Transportparameter betragen $\psi = 0,1$ und $\langle r \rangle = 1 \mu\text{m}$.

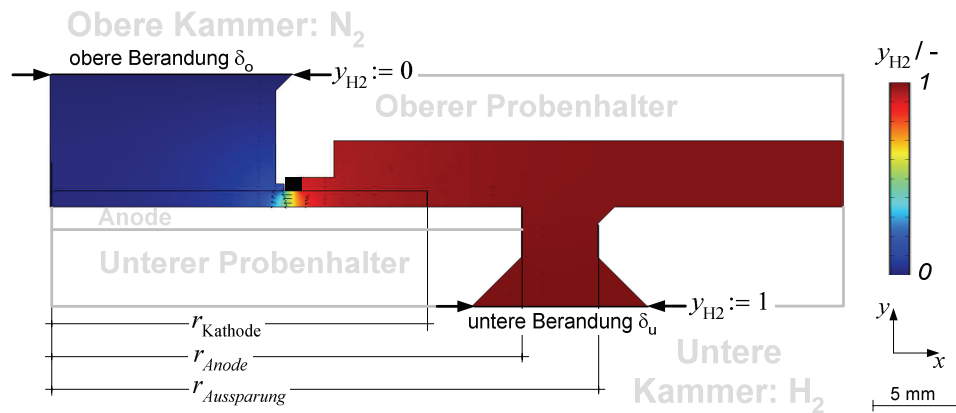


Abbildung 5-15: Vereinfachtes, rotationssymmetrisches Modell des Probenhalters. Verteilung des Molenbruchs y_{H_2} des Gasgemisches H_2/N_2 .

Die untere Kammer ist mit Wasserstoff gefüllt, die obere Kammer mit Stickstoff. Als Randbedingung des Modells wird daher an der unteren Berandung δ_u der Molenbruch zu $y_{H_2} = 1$ gesetzt, an der oberen Berandung zu $\delta_o = 0$. Die größte Änderung der Konzentrationsverteilung erfolgt innerhalb der Kathodenschicht im Bereich unterhalb der Dichtung. Hier liegt der größte Anteil des Transportwiderstands. Er bestimmt maßgeblich die Größe der molaren Flusssichten N_{H_2} und N_{N_2} . Die Umrechnung der molaren Flusssichte N_{H_2} in die Messgröße normierter Volumenstrom \dot{V}_{Mod} erfolgt analog zu der Gleichung (3-8) in Abschnitt 3.1.2.4.

6 Bewertung und Einsatz des modifizierten Verfahrens

Die in den Kapiteln 4 und 5 vorgestellten Modifikationen an dem Probenhalteraufbau der Diffusions- und Permeationsexperimente und die vereinfachte Berechnung des Stofftransports werden auf Ihre Plausibilität geprüft. Weiterhin wird der neue Aufbau eingesetzt, um die Transportparameter an Kathodenschichten zu bestimmen. Zum einen werden die Transportparameter als Modellparameter verwendet und Aussagen über die Größe von Transportraten getroffen. Zum anderen werden diejenigen Transportparameter, die mit Gefügegrößen der porösen Schichten assoziiert sind, mit Bruchflächen- und Schliffbildaufnahmen verglichen.

Die Herstellung der eingesetzten Proben wird in Abschnitt 6.1 beschrieben. Anodensubstrate und Kathodenschichten werden als Proben eingesetzt. Die Durchführung der Messungen sowie die Vorgehensweise bei der Auswertung der Messungen sind in Abschnitt 6.2 beschrieben.

Ein direkter Vergleich zwischen altem und neuem Aufbau wird in Abschnitt 6.3.1 durchgeführt. Als Proben dienen Anodensubstrate. Diese können aufgrund ihrer mechanischen Stabilität sowohl in dem alten als auch in dem neuen Probenhalteraufbau eingesetzt werden. Die Reproduzierbarkeit der Messungen mit dem neuen Probenhalteraufbau wird in Abschnitt 6.3.2 festgestellt.

Die Transportparameter von Kathodenschichten der Jülicher SOFC werden in Abschnitt 6.4.1 bestimmt. Die Transportparameter werden im Sinne von Modellparametern mit den Transportparametern von Kathodensubstraten verglichen, die in einer Vorgängerarbeit zur Modellierung des Stofftransports in der Kathodenschicht einfließen [7]. Die Kathodenschicht war Teil eines Modells, das einen Teilbereich eines SOFC-Stacks abbildete. Das Berechnungsergebnis einer in Teilen elektrochemisch inaktiven Elektrolytfläche, die auf die Transporteigenschaften der Kathodensubstrate zurückzuführen waren, gab Anlass, die Transportparameter an den originalen Kathodenschichten der SOFC zu bestimmen.

In Abschnitt 6.4.2 werden die Transportparameter an Kathodenschichten bestimmt, bei denen die Sintertemperatur von 1060 bis 1200 °C erhöht wurde. Die ermittelten Transportparameter werden mit Bruchflächen- und Schliffbildaufnahmen verglichen. Änderungen in den Transportparametern aufgrund der Variation der Sintertemperatur werden mit Änderungen des Gefüges in den Bruchflächen- und Schliffbildaufnahmen in Beziehung gesetzt.

6.1 Probenherstellung

6.1.1 Anodensubstrate

Das Anodensubstrat wird aus einem Coat-Mix®-Pulver (NZ 40/O) aus Nickeloxid NiO und 8mol% Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid 8YSZ im Warmpressverfahren hergestellt, siehe z.B. [54]. Das Massenverhältnis von NiO zu 8YSZ beträgt 53/47. Das Substrat wurde für 3 Stunden bei 1230°C vorgesintert und anschließend 5h bei 1400°C gesintert.

Aus einem Muttersubstrat wurden mit einer Diamantsäge 8 Proben in der Zellenform von 5x5 cm ausgeschnitten. Die Unterseite des Substrats in Zellenform wurde mit Folie beklebt, um einen Gasaustritt durch die Unterseite zu verhindern. Die eingesetzte Folie wurde auf Dichtheit getestet.

Aus den verbleibenden Streifen des Muttersubstrats wurden in der Zentralabteilung Technologie des Forschungszentrums Jülich Pellets mit einem Durchmesser von 6 mm ausgeschnitten. Hierzu mussten die Streifen des Substrats mit Dentalwachs auf einem Träger fixiert werden. Alle Pellets wurden anschließend für 10 Minuten bei 80°C in reinem Alkohol in einem Ultraschallbad gereinigt. Anschließend wurde das Dentalwachs (Deiberit 502, [55]) über 5 Stunden bei 400 °C in einem Ofen ausgebrannt. Um eine mögliche Änderung des Gefüges der Pellets durch diese Wärmebehandlung bei dem Vergleich mit den Proben in Zellenform zu berücksichtigen, wurden die Proben in Zellenform ebenfalls dieser Wärmebehandlung unterzogen. Eine Probe in Zellenform und ein Pellet sind in Abbildung 6-1 auf der linken Seite gezeigt.

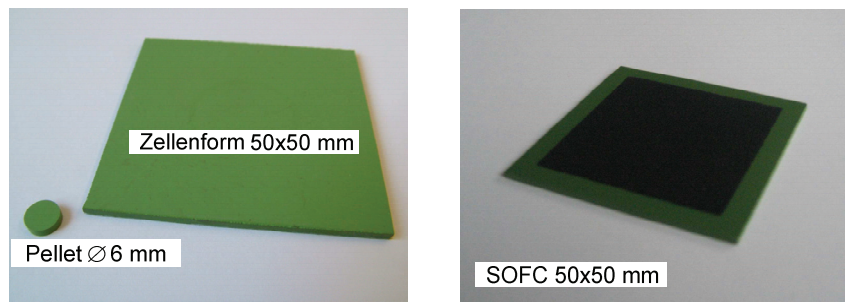


Abbildung 6-1: Links: Probenkörper aus oxidiertem Anodensubstrat NZ-40: Pellet und Probenkörper in Zellenform. Die Dicke des Substrats beträgt 1,5 mm. Rechts: fertige SOFC-Testzelle (50 x 50 mm) mit Kathodenschicht (40 x 40 mm).

6.1.2 SOFC Testzellen mit Kathodenschicht

Die Kathodenfunktionsschicht und die Kathodenschicht werden, durch eine Trockenpause voneinander getrennt, nacheinander in Form einer Paste im Siebdruckverfahren auf den Elektrolyt aufgebracht. Der Elektrolyt ist Bestandteil des Verbundes von Anodenfunktionsschicht und Anodensubstrat. Die Pasten enthalten neben den Pulverbestandteilen Ethylcellulose und Perpineol als Binder. Beide Schichten werden zusammen für 3 Stunden bei 1100°C gesintert.

Das Pulvergemisch für die Kathodenfunktionsschicht besteht aus gemahlenem, strontiumdotiertem Lanthanmanganat (LSM, $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, $d_{90}=0,9\text{ }\mu\text{m}$) und Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid (8YSZ, 8 mol% Y_2O_3 stabilisiertes ZrO_2 , $d_{90}=0,8\text{ }\mu\text{m}$). Das Massenverhältnis von LSM und 8YSZ beträgt 50/50. Das Pulver für die Kathodenschicht besteht aus ungemahlenem LSM-Pulver ($d_{90}=24\text{ }\mu\text{m}$). Das LSM-Pulver wird im Sprühtrocknungsverfahren hergestellt. Dem Sprühtrocknungsprozess folgt ein dreistündiger Kalzinierungsschritt bei 900 °C, um die Perowskitstruktur zu erhalten.

Die Aufnahme einer Zelle mit Kathodenfunktions- und Kathodenschicht ist rechts in Abbildung 6-1 gezeigt. Die Kathodenschicht wird in einer Fläche von 40 x 40 mm aufgebracht.

Eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme (REM-Aufnahme) der Bruchfläche einer Zelle ist in Abbildung 6-2 dargestellt. Gut zu erkennen sind große Partikel in der Kathodenschicht (KS), die als Folge des ungemahlene LSM-Pulvers in der Kathodenschicht auftreten. Die Kathodenfunktionsschicht (KFS) besitzt eine deutlich feinere Mikrostruktur. Im unteren Bildrand ist weiter der gasdichte Elektrolyt (E) zu sehen. Die Bruchkante der Kathodenoberfläche ist durch eine gestrichelte Linie markiert.

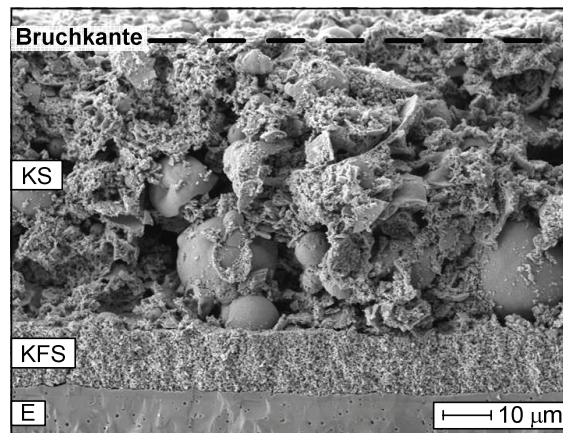


Abbildung 6-2: REM-Aufnahme der Bruchfläche einer Kathodenschicht. Die Sintertemperatur von Kathodenschicht und Kathodenfunktionsschicht beträgt 1100°C.

Für die Untersuchung des Einflusses der Sintertemperatur auf die Mikrostruktur der Kathodenschicht wurden Zellen hergestellt, bei denen die Sintertemperatur im Bereich von 1060 bis 1200 °C stufenweise erhöht wurde (KFS: LSM: $d_{90}=0,9\text{ }\mu\text{m}$, 8YSZ: $d_{90}=1,0\text{ }\mu\text{m}$; KS: LSM: $d_{90}=26\text{ }\mu\text{m}$).

6.2 Durchführung und Auswertung der Messungen

6.2.1 Präparation des Probenhalteraufbaus

Die obere und untere Probenhalterhälfte ist in Abbildung 4-2 auf Seite 51 dargestellt. Eine Abbildung des Querschnitts des Probenhalteraufbaus ist in Abbildung 4-3 gezeigt. Die untere Probenhalterhälfte (2), welche die Zelle aufnimmt, befindet sich in der regulären Position, die obere Probenhalterhälfte (1) wird auf ihre Oberseite gedreht.

Die Auswahl der Ausgleichsbleche und -folien (11) erfolgt unter Vorgabe der relativen Stauchung r_s der Dichtung. Die relative Stauchung wird zu $r_s = 0,23$ bis $0,25$ gewählt. Bei dieser Stauchung wurden die Dichtungen auf Dichtheit geprüft. Unter Berücksichtigung der Dicken der Zelle (3) und der Flachdichtung (4) sowie der lichten Höhe zwischen der Aussparung für die Zelle in der unteren Probenhalterhälfte und der Auflagefläche der Dichtung in der oberen Probenhalterhälfte erfolgt die einzustellende Gesamtdicke der Ausgleichsbleche und -folien

(11). Die Ausgleichsbleche und -folien werden in die Aussparungen für die Zelle in der unteren Probenhalterhälfte aufeinandergelegt. Anschließend wird die Zelle (3) auf die Ausgleichsbleche plaziert.

Die Flachdichtung (4) wird mit punktuellen, dünnen Abstrichen von Silikonfett an ihrer der Zelle entgegengesetzten Auflagefläche an der oberen Probenhalterhälfte zum Haften gebracht. Anschließend wird die obere Probenhalterhälfte umgedreht und auf die untere Probenhalterhälfte aufgebracht. Nicht abgebildete Metallstifte und passende Bohrungen in der unteren und oberen Probenhalterhälfte ermöglichen eine zentrierte Führung beim Aufeinanderbringen der beiden Probenhalterhälften. Die beide Hälften werden dadurch weiterhin zusammengehalten. Der Verbund der beiden Probenhalterhälften wird zwischen unterer und oberer Kammer des Versuchsaufbaus eingefügt.

6.2.2 Durchführung der Messung

Die Diffusions- und Permeationsmessungen werden entsprechend der Beschreibungen in den Abschnitten 3.1.2.3 und 3.2.2.3 durchgeführt. Die Durchführung der Messungen ist unabhängig davon, ob Pellets in dem alten Probenhalteraufbau oder Zellen in dem neuen Probenhalteraufbau vermessen wurden.

6.2.3 Auswertung der Messungen

Die Bestimmung der Transportparameter wird analog zu der Vorgehensweise in [56] und [57] durchgeführt. Aufgrund einer starken Korrelation der Parameter $\langle r \rangle \Psi_{\text{Diff}}$ – Ψ_{Diff} des diffusiven Transports werden die Parameter $\langle r \rangle \Psi_{\text{Diff}}$ und Ψ_{Diff} nicht alleine aus dem Diffusionsexperiment bestimmt. Stattdessen wird der Wert des Parameters $\langle r \rangle \Psi_{\text{Perm}}$ des Permeationsexperiments bei der Auswertung des Diffusionsexperiments für den Parameter $\langle r \rangle \Psi_{\text{Diff}}$ vorgegeben und nur die Korrelation $\langle r \rangle \Psi_{\text{Diff}}$ – Ψ_{Diff} genutzt, um die Summe der Fehlerquadrate ssd_{Diff} zu minimieren und so den Parameter Ψ_{Diff} zu bestimmen. Da der Parameter Ψ aus der Kombination von Diffusions- und Permeationsexperiment bestimmt wird, wird er im folgenden als Ψ_{Komb} bezeichnet.

Die Bestimmung der Produkte $\langle r \rangle \Psi_{\text{Perm}}$ und $\langle r^2 \rangle \Psi_{\text{Perm}}$ ist in Abschnitt 3.2.2.4.2 erläutert. Die Berechnung der Summe der Fehlerquadrate ssd_{Diff} ist in Abschnitt 3.1.2.4 beschrieben.

Die Parameter Ψ_{Komb} , $\langle r \rangle \Psi_{\text{Perm}}$ und $\langle r^2 \rangle \Psi_{\text{Perm}}$ sind die Transportparameter, mit denen die Beiträge von Knudsen-Transport ($\sim \langle r \rangle \Psi$), Volumendiffusion ($\sim \Psi$) und viskosem Fluss ($\sim \langle r^2 \rangle \Psi$) berechnet werden können. Mit diesen Parametern können die Transportraten in porösen Körpern berechnet werden, welche für die Modellbildung und den daraus folgenden Vorhersagen relevant sind.

Um auf die Struktur des porösen Körpers schließen zu können, kann der mittlere Porenradius $\langle r \rangle$ durch den Quotienten $\langle r \rangle_{\text{Komb}} = \langle r \rangle \Psi_{\text{Perm}} / \Psi_{\text{Komb}}$ und der Mittelwert des Quadrats des Porenradius $\langle r^2 \rangle$ durch den Quotienten $\langle r^2 \rangle_{\text{Komb}} = \langle r^2 \rangle \Psi_{\text{Perm}} / \Psi_{\text{Komb}}$ bestimmt werden.

Alle Transportparameter, die an Kathodenschichten bestimmt wurden, stellen gemittelte Werte über den Schichtverbund von Kathoden- und Kathodenfunktionsschicht dar. Aufgrund des circa sechsmal größeren Volumens der Kathodenschicht gegenüber der Kathodenfunktions-

onsschicht werden die ermittelten Transportparameter von den Eigenschaften der Kathodenschicht dominiert. Bei dem Vergleich zwischen Bruchflächen- und Schliffbildaufnahmen einerseits und den ermittelten Transportparametern andererseits werden in Abschnitt 6.4.2 Veränderungen im Gefüge der Kathodenfunktionsschicht daher nicht berücksichtigt.

6.2.4 Fehlerbetrachtung

Der angegebene Fehler der ermittelten Transportparameter setzt sich zum einen aus dem statistischen Konfidenzintervall $\Delta_{95\%}$ der Transportparameter, zum anderen aus dem Fehler Δl_D aufgrund der Ungenauigkeit δl_D der Auflagelänge l_D der Dichtung zusammen. Die Zusammensetzung des Fehlers ist in Abbildung 6-3 am Beispiel des Produkts $(\langle r \rangle \Psi)_{\text{Perm}}$ des Permeationsexperiments einer Kathodenschichtmessung dargestellt.

Das Konfidenzintervall $\Delta_{95\%}$ ist in den linken drei Messwerten jeweils als Fehler dargestellt. Die Ungenauigkeit δl_D in der Kenntnis der Auflagelänge l_D der Dichtungen wird symmetrisch um die nominalen Radien r_i und r_a in einem Modell mit minimaler Auflagelänge $l_D - \delta l_D$ und einem Modell mit maximaler Auflagelänge $l_D + \delta l_D$ verteilt.¹³ Für die Modelle mit minimaler und maximaler Auflagelänge werden die Auswertungen der Messungen analog zu dem Modell mit nominaler Auflagelänge durchgeführt.

Der Fehler Δl_D , der sich aufgrund der Unsicherheit in der Auflagelänge δl_D ergibt, wird aus der Hälfte der Differenz zwischen den ermittelten Parametern $(\langle r \rangle \Psi)_{\text{Perm}}$ berechnet, welche aus Rechnungen mit einer Auflagelänge von $l_D \pm \delta l_D$ folgen. Diese Parameter sind in der Mitte in Abbildung 6-3 dargestellt. Der Parameter $(\langle r \rangle \Psi)_{\text{Perm}}$, der mit der nominalen Auflagelänge l_D berechnet wurde, ist ganz links abgebildet.

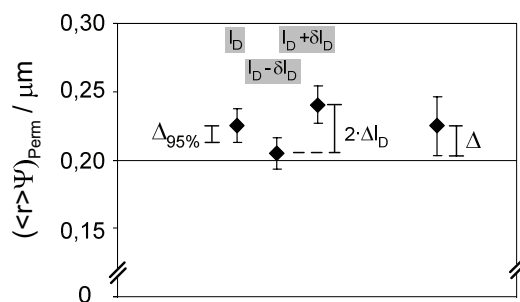


Abbildung 6-3: Zusammensetzung des Fehlers der ermittelten Transportparameter

Der gesamte Fehler Δ aus dem Vertrauensintervall $\Delta_{95\%}$ und dem Fehler aufgrund der Unsicherheit in der Auflagelänge Δl_D wird durch Addition der Fehlerquadrate

¹³ Die Unsicherheit δl_D der Auflagelänge wurde in Abschnitt 4.3.1.3 beschrieben. Die Unsicherheit der Auflagelänge wird aus den Fehlern von innerem r_i und äußerem Radius r_a mit Fehlerfortpflanzung gemäß $\delta l_D = (\Delta r_i^2 + \Delta r_a^2)^{0,5}$ bestimmt. Die Fehler der Radien Δr_i und Δr_a sind in Abbildung 4-7 auf Seite 56 dargestellt. Modell mit minimaler Auflagelänge $l_D - \delta l_D$: $r_i + \delta l_D/2$, $r_a - \delta l_D/2$. Modell mit maximaler Auflagelänge $l_D + \delta l_D$: $r_i - \delta l_D/2$, $r_a + \delta l_D/2$.

$\Delta = \sqrt{(\Delta_{95\%})^2 + (\Delta_{I_D})^2}$ berechnet. Der Gesamtfehler Δ ist auf der rechten Seite als Fehlerbalken angegeben.

6.3 Bewertung des neuen Probenhalteraufbaus

6.3.1 Vergleich von altem und neuem Probenhalter

Der Vergleich von altem und neuem Probenhalteraufbau wurde anhand der Probenkörper aus Anodensubstrat durchgeführt. Mit einer Dicke von 1,5 mm erlaubt die mechanische Stabilität des Anodensubstrats die Herstellung von Probenkörpern sowohl in Form von Pellets als auch in der Form von Zellen. Die Ergebnisse von altem Aufbau, 'through-plane' (tp), und neuem Aufbau, 'in-plane' (ip), können auf diese Weise verglichen werden. Probenkörper in Pellet- und Zellenform sind auf der linken Seite in Abbildung 6-1 gezeigt. Es wurden jeweils 6 Proben in Pellet- und Zellenform vermessen.

6.3.1.1 Ergebnisse

In Abbildung 6-4 ist der Vergleich der Produkte $\langle r \rangle \Psi_{\text{Perm}}$ und $\langle r^2 \rangle \Psi_{\text{Perm}}$ dargestellt. Das eingesetzte Modell zur Berechnung des Transports in dem neuen Aufbau des Probenhalters findet sich in Abbildung 5-9 auf Seite 74. Auf der linken Seite der Diagramme sind die Ergebnisse der Einzelmessungen von Pellets und Zellen dargestellt, auf der rechten Seite die zugehörigen Mittelwerte von Pellets und Zellen. Die Auftragung der Einzelmessungen erfolgt willkürlich in der Reihenfolge der Probenbezeichnungen. Die Abweichung des Mittelwerts des Produkts $\langle r \rangle \Psi_{\text{Perm}}$ beträgt 3,5 %, die Abweichung des Mittelwerts des Produkts $\langle r^2 \rangle \Psi_{\text{Perm}}$ beträgt 10,6 %.

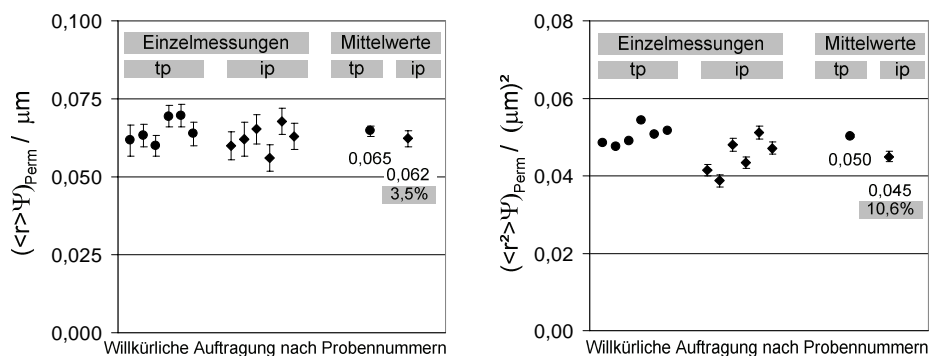


Abbildung 6-4 Vergleich der Produkte $\langle r \rangle \Psi_{\text{Perm}}$ und $\langle r^2 \rangle \Psi_{\text{Perm}}$ zwischen altem (tp) und neuem Probenhalteraufbau (ip), ermittelt an Anodensubstraten.

In Abbildung 6-5 ist der Vergleich des Parameters Ψ_{Komb} zwischen altem und neuem Probenhalteraufbau aufgeführt. Aufgrund der Unsicherheit in der Kenntnis der Randbedingungen in den Diffusionsmessungen wird bei der Auswertung mit und ohne Berücksichtigung der Freiräume gerechnet. Dieses Merkmal des Diffusionsexperiments wurde in Abschnitt 5.3.2 erläutert. In der Abbildung 6-5 sind deshalb bei den 'in-plane' Messungen die Ergebnisse der un-

tersuchten Zellen ohne und mit Berücksichtigung der Freiräume aufgeführt. Die Modelle hierzu finden sich in Abbildung 5-14 auf Seite 84 und in Abbildung 5-15 auf Seite 87.

Ohne Berücksichtigung der Freiräume beträgt die Abweichung der Mittelwerte des Parameters Ψ_{Komb} zwischen altem und neuem Probenhalteraufbau 5,2%. Mit Berücksichtigung der Freiräume beträgt die Abweichung der Mittelwerte 31,7%.

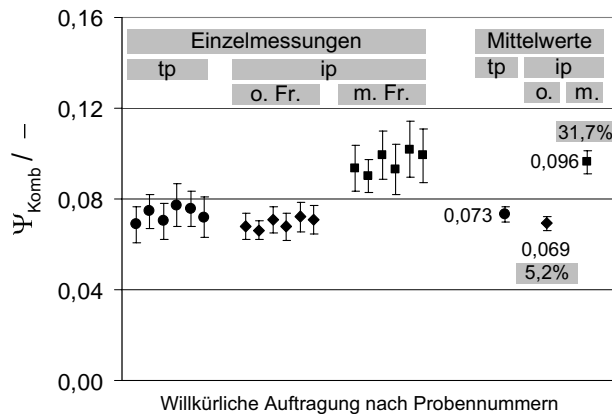


Abbildung 6-5: Vergleich des Parameters Ψ_{Komb} zwischen altem (tp) und neuem Probenhalteraufbau (ip), ermittelt an Anodensubstraten.

6.3.1.2 Bewertung

Die Mittelwerte der Parameter $\langle r \rangle \Psi_{\text{Perm}}$ und $\langle r^2 \rangle \Psi_{\text{Perm}}$ sprechen mit Abweichungen von 4% und 11% für eine gute Übereinstimmung zwischen altem und neuem Verfahren. Der Mittelwert des Parameters Ψ_{Komb} weicht um 5 % für den Fall der Beschreibung des diffusiven Transports ohne Berücksichtigung der Freiräume des Probenhalters von dem Mittelwert der 'through-plane'-Messungen ab. Bei der Beschreibung des Transports mit Berücksichtigung der Freiräume des Probenhalters betragen die Abweichungen zwischen 'through-plane' und 'in-plane'-Messungen 31,7 %.

Eine Messung der Randbedingungen im Diffusionsexperiment ist nicht möglich, daher kann nicht entschieden werden, welche Beschreibung des Transports im Diffusionsexperiment die Zutreffende ist. Dennoch scheint es aus zwei Gründen plausibel, dass die Beschreibung des Transports ohne Berücksichtigung der Freiräume eine bessere Übereinstimmung zeigt. Zum einen wurde die Dauer des Spülens der Kammern vor der Messung anhand der Konvergenz der resultierenden Messgröße Nettovolumenstrom \dot{V}_{Diff} bestimmt. Aufgrund des 100-fach größeren Spülvolumenstroms gegenüber den sich einstellenden diffusiven Volumenströmen der Gase A und B scheint es gut möglich, dass die Freiräume des Probenhalters dem Spülvorgang zumindest teilweise mit unterliegen. Die Ermittlung der Konvergenz von \dot{V}_{Diff} ist in Anhang 10.2.1 beschrieben. Zum anderen stellen die Parameter $\langle r \rangle \Psi_{\text{Perm}}$ und $\langle r^2 \rangle \Psi_{\text{Perm}}$ mit Abweichungen von 4 – 11 % aus dem Permeationsexperiment alleine einen vollständigen Vergleich zwischen 'through-plane' und 'in-plane' Messungen dar. Die Berechnung des diffusiven und permeativen Transports bei der Auswertung der Messungen

ohne Berücksichtigung der Freiräume ist aufgrund der identischen Vorgehensweise gleichwertig. Diese Vorgehensweise ist in den Abschnitten 5.4.3, 5.4.4 und 5.5.1 gezeigt. Aus diesen Gründen werden Abweichungen von 4 – 11 % als Ergebnis des Vergleichs gewertet.

In Abbildung 6-6 sind REM-Aufnahmen von Querschliffen der Anodensubstrate 4073-A in unterschiedlichen Vergrößerungen gezeigt. Es ist augenscheinlich keine Anisotropie zu erkennen. Eine Anisotropie könnte eine fehlerbehaftete Beschreibung des Transports aufheben oder verstärken, weil sich die Transportrichtung zwischen 'through-plane' und 'in-plane' Probenhalteraufbau teilweise unterscheidet. Weitere Aufnahmen von Querschliffen zeigen augenscheinlich ebenfalls keine Anisotropie auf. Diese Aufnahmen finden sich in Anhang 10.5.1.

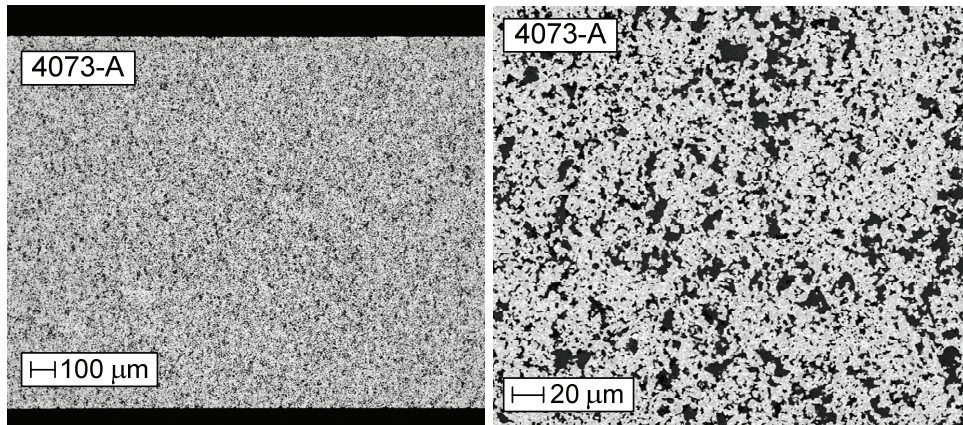


Abbildung 6-6: REM-Aufnahmen von Querschliffen der Proben 4073-A in Zellenform aus Anodensubstrat.

6.3.2 Reproduzierbarkeit

Die Reproduzierbarkeit des Aufbaus wurde anhand der Vermessung von Kathodenschichten dreier Zellen festgestellt. Die Kathodenschicht jeder Zelle wurde dreimal vermessen. Zwischen den einzelnen Messungen wurde der Probenhalteraufbau auseinandergenommen und wieder zusammengesetzt. Die Messungen wurden an jeweils unterschiedlichen Tagen und innerhalb von 10 Tagen durchgeführt. Die Parameter Ψ_{Komb} , $\langle r \rangle \Psi_{\text{Perm}}$ und $\langle r^2 \rangle \Psi_{\text{Perm}}$ sind in Tabelle 6-1 zusammen mit der jeweils maximalen Abweichung vom Mittelwert R_{Max} angegeben. Der Parameter Ψ_{Komb} ist hier mit (mit Fr.) und ohne (ohne Fr.) Berücksichtigung der Freiräume angegeben. Die maximalen Abweichungen R_{Max} liegen zwischen 1 und 4 % und stellen eine hinreichende Reproduzierbarkeit zur Bestimmung von Gefüge- und Modellparametern dar.

Tabelle 6-1: Einschätzung der Reproduzierbarkeit des neuen Probenhalteraufbaus. Ergebnisse der Transportparameter $\langle r \rangle \Psi_{\text{Perm}}$, $\langle r^2 \rangle \Psi_{\text{Perm}}$, und Ψ_{Komb} von Kathodenschichten dreier Zellen.

Zelle	Z4427			Z4429			Z4434		
Datum	23.11	24.11	2.12	28.11	30.11	7.12	2.12	5.12	9.12
$\Psi_{\text{Komb}} / -$ (mit Fr.)	0,291	0,273	0,285	0,280	0,279	0,283	0,293	0,286	0,288
$R_{\text{Max}} / \%$	3,4			0,8			1,5		
$\Psi_{\text{Komb}} / -$ (ohne Fr.)	0,243	0,231	0,239	0,236	0,237	0,238	0,245	0,240	0,242
$R_{\text{Max}} / \%$	2,9			0,4			1,2		
$\langle r \rangle \Psi_{\text{Perm}} /$ μm	0,234	0,232	0,226	0,225	0,230	0,226	0,232	0,225	0,222
$R_{\text{Max}} / \%$	2,0			1,3			2,5		
$\langle r^2 \rangle \Psi_{\text{Perm}}$ $/ (\mu\text{m})^2$	0,197	0,191	0,197	0,183	0,187	0,183	0,195	0,189	0,190
$R_{\text{Max}} / \%$	1,9			1,2			1,8		

6.4 Charakterisierung von Kathodenschichten

6.4.1 Bestimmung der Transportparameter als Modellparameter

In einer Vorgängerarbeit [7] wurde ein dreidimensionales Modell eines Teilbereichs eines Brennstoffzellenstacks entlang der Gaskanäle von Anoden- und Kathodenseite erstellt. Es wurden die Bipolare-Platte, die Brenngaskanäle und die SOFC mit Anode, Kathode und Elektrolyt abgebildet. Das MTPM wurde zur Beschreibung des Transports in den porösen Schichten eingesetzt.

Die Modellparameter für die Beschreibung des Transports in der Kathodenschicht mussten aufgrund des alten Probenhalteraufbaus an mechanisch stabilen Kathodensubstraten (K29) bestimmt werden [58, pp.39]. Die Kathodensubstrate wurden entsprechend der Jülicher Kathodenschicht (KS) aus strontiumdotiertem Lanthanmanganat ($\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$) hergestellt. Die Sintertemperaturen wurden von 1200 °C bis 1300 °C stufenweise erhöht. Das gemahlene Pulver der Substrate besaß einen d_{50} -Wert von 3 μm , der d_{50} -Wert des ungemahlenen LSM-Pulvers der Kathodenschicht betrug hingegen 9,6 μm . Die Transportparameter wurden mit denselben Diffusions- und Permeationsexperimenten bestimmt, welche auch in dieser Arbeit eingesetzt wurden.

Die Modellierung des Transports ergab eine Unterversorgung mit Sauerstoff unter den Stegen der Bipolaren Platte an der Kathodenseite. Etwa die Hälfte der Fläche des Elektrolyten blieb als Folge hiervon unter den Stegen chemisch inaktiv [7, p.90]. Aus diesem Grund wurde es erstrebenswert, Modellrechnungen durchführen zu können, welche die Transportparameter der Kathodenschichten der Jülicher SOFC als Modellparameter für die Beschreibung des Transports verwenden.

6.4.1.1 Ergebnisse

Die Transportparameter Ψ_{Komb} , $\langle r \rangle \Psi_{\text{Perm}}$ und $\langle r^2 \rangle \Psi_{\text{Perm}}$, die an den Kathodensubstraten bestimmt wurden, sind über den Sinter Temperaturbereich von 1200 bis 1300 °C in den Teilbildern a), b) und c) der Abbildung 6-7 mit Dreiecken gezeigt. Die Berechnung des Transports in dem SOFC-Modell wurde mit den Transportparametern durchgeführt, die bei 1200 °C gesintert wurden. Die Zahlenwerte dieser Parameter sind in den Diagrammen angegeben. Weiterhin sind die Mittelwerte der Transportparameter eingetragen, welche in dieser Arbeit an den originalen Kathodenschichten der SOFC mit Hilfe des modifizierten Probenhalteraufbaus ermittelt wurden. Die Ergebnisse der Einzelmessungen sind in Anhang 10.5.2 aufgeführt. Die Sinter Temperatur dieser Kathodenschichten betrug 1100 °C.¹⁴

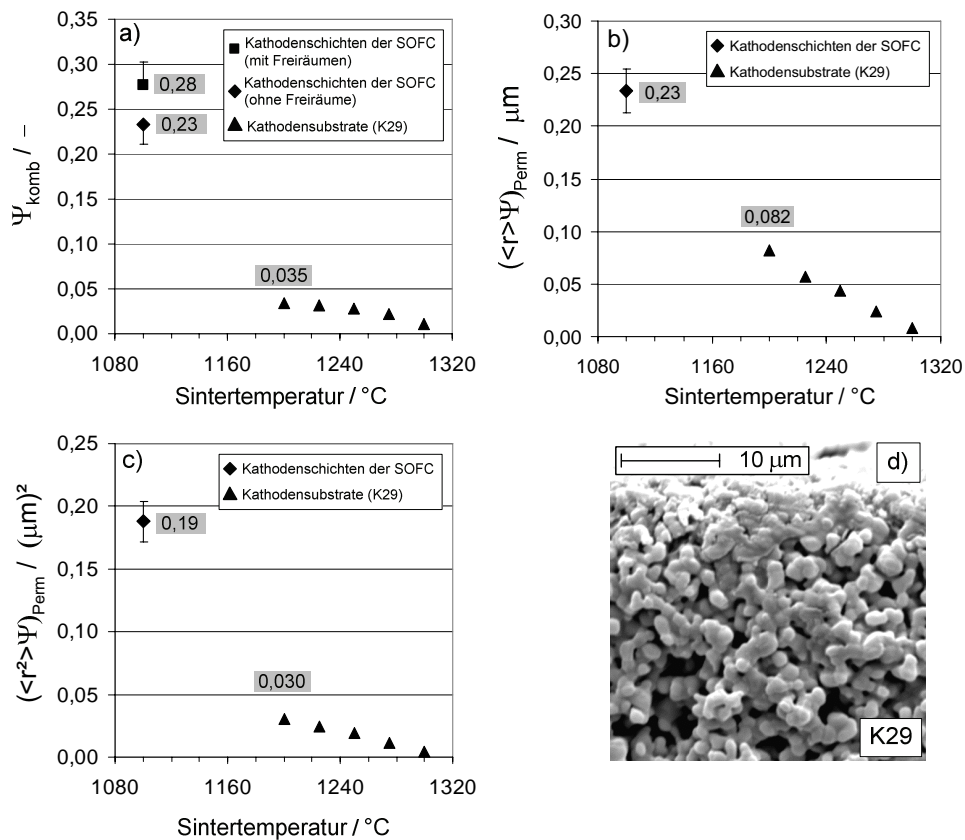


Abbildung 6-7: Teilbilder a), b) und c): Darstellung der Parameter Ψ_{Komb} , $\langle r \rangle \Psi_{\text{Perm}}$ und $\langle r^2 \rangle \Psi_{\text{Perm}}$ von Kathodensubstraten [7] und der Kathodenschicht einer Jülicher SOFC. Teilbild d) Bruchflächenaufnahme des Kathodensubstrats K29.

¹⁴ Um eine mögliche Änderung der Mikrostruktur aufgrund der Reduktionsprozedur der SOFC bei den Messungen zu berücksichtigen, wurden die Zellen vor den Messungen in Luft dem Temperaturprofil der Reduktionsprozedur ausgesetzt. Die Temperatur wurde im Ofen mit 1 °C / min auf 900 °C erhöht, 6 Stunden bei 900 °C konstant gehalten und mit 1 °C / min wieder abgekühlt.

Der Parameter Ψ_{Komb} der Kathodenschichten der SOFC ist ohne Berücksichtigung der Freiräume um den Faktor 6,6 und mit Berücksichtigung der Freiräume um den Faktor 8,0 größer als der zur Modellierung eingesetzte Parameter Ψ_{Komb} der Kathodensubstrate. Der Parameter $(\langle r \rangle \Psi)_{\text{Perm}}$ ist um den Faktor 2,8 und der Parameter $(\langle r^2 \rangle \Psi)_{\text{Perm}}$ um den Faktor 6,3 größer als die entsprechenden Parameter der Kathodensubstrate. Diese Ergebnisse decken sich mit der Bruchflächenaufnahme des Kathodensubstrats (K29) in Teilbild d), die ein durchgängig dichteres Gefüge zeigt als die Kathodenschicht (KS), dargestellt in Abbildung 6-2.

6.4.1.2 Bewertung

Die Parameter Ψ_{Komb} , $(\langle r \rangle \Psi)_{\text{Perm}}$ und $(\langle r^2 \rangle \Psi)_{\text{Perm}}$ können den Mechanismen Knudsen-Transport, Volumendiffusion und dem viskosen Fluss zugeordnet werden. So kann der Einfluss der größeren Werte der Transportparameter der Kathodenschichten der Jülicher SOFC auf die Transportwiderstände eingeschätzt werden. Der Einfluss der Transportparameter auf die Transportwiderstände wird für diffusiven und permeativen Transport getrennt durchgeführt.

In der Modellierung der Luftseite des Teilbereichs des SOFC-Stacks wurden die Gase Sauerstoff und Stickstoff berücksichtigt [7, p. 79]. Mit den ermittelten Werten $(\langle r \rangle \Psi)_{\text{Perm}}$ und des kleineren Wertes Ψ_{Komb} (ohne Freiräume) der Kathodensubstrate K29 und der Kathodenschichten der Jülicher SOFC folgt mit Gleichung (2-40), Seite 23, für die diffusiven Transportwiderstände des Sauerstoffs in der Kathodenschicht:

$$\text{K29: } R_{O_2}^{\text{Diff}} := 12 \cdot \frac{1}{\mu\text{m}} \cdot \frac{1}{D_{O_2}^{*K}} + 29 \cdot \frac{1 - \alpha_{O_2 N_2} y_{O_2}}{D_{O_2 N_2}} \quad (6-1)$$

$$\text{SOFC: } R_{O_2}^{\text{Diff}} := 4,3 \cdot \frac{1}{\mu\text{m}} \cdot \frac{1}{D_{O_2}^{*K}} + 4,3 \cdot \frac{1 - \alpha_{O_2 N_2} y_{O_2}}{D_{O_2 N_2}} \quad (6-2)$$

Als Randbedingung beim Gaseintritt in den Kanal auf der Luftseite wurde eine Gaszusammensetzung von $y_{O_2} = 0,21$ und $y_{N_2} = 0,79$ vorgegeben. Der Molenbruch des Sauerstoffs sinkt in den Kathodenschichten bis auf 0 ab. Mit diesen Grenzen für den Molenbruch des Sauerstoffs, $0 < y_{O_2} < 0,21$, folgen bei der gewählten Betriebstemperatur von $T = 973^\circ\text{C}$ und einem Druck von 1013 mbar folgende Werte für die diffusiven Transportwiderstände:

$$\text{K29: } R_{O_2}^{\text{Diff}}(y_{O_2} = 0,21) = 2,06 \cdot 10^5 \text{ s/m}^2 \quad \text{und} \quad R_{O_2}^{\text{Diff}}(y_{O_2} = 0) = 2,04 \cdot 10^5 \text{ s/m}^2$$

$$\text{SOFC: } R_{O_2}^{\text{Diff}}(y_{O_2} = 0,21) = 3,52 \cdot 10^4 \text{ s/m}^2 \quad \text{und} \quad R_{O_2}^{\text{Diff}}(y_{O_2} = 0) = 3,48 \cdot 10^4 \text{ s/m}^2$$

Der diffusive Transportwiderstand ist für beide Molenbrüche in der Kathodenschicht der Jülicher SOFC insgesamt um den Faktor 5,9 kleiner als in den Kathodensubstraten K29. Bei gleichem treibendem Gradienten sind somit die diffusiven Transportraten um den Faktor 5,9 größer als in den Kathodensubstraten.

Für den permeativen Transport folgen in analoger Weise mit den ermittelten Werten $\langle r \rangle_{\text{Perm}}$ und $\langle r^2 \rangle_{\text{Perm}}$ und dem Permeabilitätskoeffizienten des Gemisches O_2/N_2 , Gleichung (2-24) auf Seite 17, die permeativen Transportwiderstände.

$$\text{K29: } R_{\text{O}_2}^{\text{Perm}}(y_{\text{O}_2} = 0,21) = 1,80 \cdot 10^4 \text{ s/m}^2 \text{ und } R_{\text{O}_2}^{\text{Perm}}(y_{\text{O}_2} = 0) = 1,77 \cdot 10^4 \text{ s/m}^2$$

$$\text{SOFC: } R_{\text{O}_2}^{\text{Perm}}(y_{\text{O}_2} = 0,21) = 5,28 \cdot 10^3 \text{ s/m}^2 \text{ und } R_{\text{O}_2}^{\text{Perm}}(y_{\text{O}_2} = 0) = 5,17 \cdot 10^3 \text{ s/m}^2$$

Der permeative Transportwiderstand des Sauerstoffs ist in der Kathodenschicht der Jülicher SOFC in beiden Fällen um den Faktor 3,4 kleiner und somit die permeativen Transportraten um den Faktor 3,4 größer als in den Kathodensubstraten K29.

Insgesamt sind die Transportraten in der Kathodenschicht der SOFC mindestens um den Faktor 3,4 größer als in Kathodensubstraten. Im Falle von diffusionsdominiertem Transport sind die Transportraten um den Faktor 5,9 größer als in den Kathodensubstraten. In beiden Fällen ist eine deutlich erhöhte Sauerstoffkonzentration in der Kathodenschicht unter den Stegen der Bipolaren Platte zu erwarten.

6.4.2 Einfluss der Sinterremperatur auf die Transportparameter

Der Einfluss der Sintertemperatur auf die Transportparameter der Kathodenschichten wurde anhand von Zellen untersucht, bei denen die Kathodenschichten bei Temperaturen von 1060, 1080, 1100, 1120, 1140 und 1200°C jeweils für drei Stunden gesintert wurden. Es wurden jeweils zwei Zellen pro Sintertemperatur gemessen. Angegeben sind im Folgenden die Mittelwerte pro Sintertemperaturniveau. Die relative Standardabweichung der Transportparameter der beiden Zellen beträgt im Durchschnitt 2 %. Die Ergebnisse der Einzelmessungen sind in Anhang 10.5.3 aufgeführt.

Um die ermittelten Parameter mit Bruchflächen- und Schliffbildaufnahmen der vermessenen Zellen in Beziehung setzen zu können, sind nachfolgend die Parameter Ψ_{Komb} , $\langle r \rangle_{\text{Komb}}$ und $\langle r^2 \rangle_{\text{Komb}}$ der beiden Zellmessungen pro Sintertemperaturniveau dargestellt.

6.4.2.1 Ergebnisse

In den Teilbildern a), b) und c) der Abbildung 6-8 sind der Parameter Ψ_{Komb} , der mittlere Porenradius $\langle r \rangle_{\text{Komb}}$ und der Mittelwert des Quadrats des Porenradius' $\langle r^2 \rangle_{\text{Komb}}$ dargestellt. Ψ_{Komb} bleibt bis zur höchsten Sintertemperatur von 1200°C mit einem Anstieg von 5 % bezogen auf 1060 °C nahezu unverändert. Der mittlere Porenradius $\langle r \rangle_{\text{Komb}}$ hingegen steigt von 1060°C bis 1200°C um einen Faktor 1,6 und der Mittelwert des Quadrats des Porenradius $\langle r^2 \rangle_{\text{Komb}}$ um einen Faktor 2,6 deutlich an.

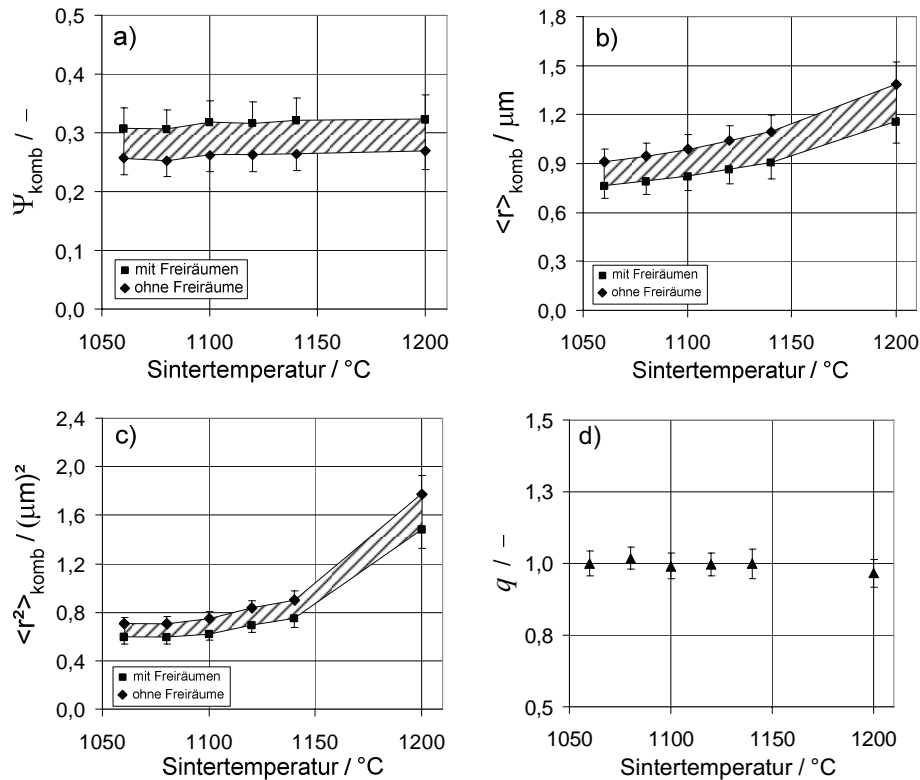


Abbildung 6-8: Teilbilder a), b) und c): Änderung der Transportparameter Ψ_{Komb} , $\langle r \rangle_{\text{Komb}}$ und $\langle r^2 \rangle_{\text{Komb}}$ in Abhängigkeit der Sinter Temperatur. Teilbild d): Quotient der gravimetrisch bestimmten, totalen Porosität $\varepsilon_{\text{tot}}(T_{\text{Sinter}}) / \varepsilon_{\text{tot}}(1060 \text{ °C})$.

In Abbildung 6-9 sind Bruchflächenaufnahmen der Kathodenschichten von vermessenen Zellen gezeigt, welche bei Temperaturen von 1060, 1140 und 1200 °C gesintert wurden. In Teilbild a) ist jeweils ein Ausschnitt von Kathodenfunktionsschicht (KFS) und die Kathodenschicht (KS) in gesamter Schichtdicke abgebildet. Die Bruchkante der Kathodenoberfläche ist durch eine gestrichelte Linie angedeutet. Die Gefügebestandteile innerhalb der Kathodenschicht, welche aus den kleineren Partikelfractionen gebildet werden, erscheinen mit steigender Sinter Temperatur weniger fein strukturiert. In Teilbild b), das jeweils einen Teilbereich der Kathodenschichten in 2,5-fach höherer Auflösung zeigt, läßt sich eine fortschreitende Versinterung der kleineren Partikelbestandteile erkennen. Die Teilbilder b) sind keine Ausschnittvergrößerungen aus den Teilbildern a). In Teilbild c) ist die Versinterung der Partikel der Kathodenfunktionsschicht gut zu erkennen.

In Abbildung 6-10 sind Schliffbilder zweier Zellen bei Sinter Temperaturen von 1060 und 1200 °C gezeigt. Mit fortschreitender Versinterung ist die Veränderung der feineren Gefügestrukturen in der Kathodenschicht (KS) deutlich zu erkennen. Die Porenstruktur ist dort bei 1060 °C deutlich feiner als bei 1200 °C. Dies führt in dem beteiligten Porenradialintervall qualitativ zu einer Verkleinerung der Porenradialverteilung im kleinporigen und zu einer Zunahme im großporigen Bereich. Somit sind größere Erwartungswerte von Porenradius $\langle r \rangle$

6 Bewertung und Einsatz des modifizierten Verfahrens

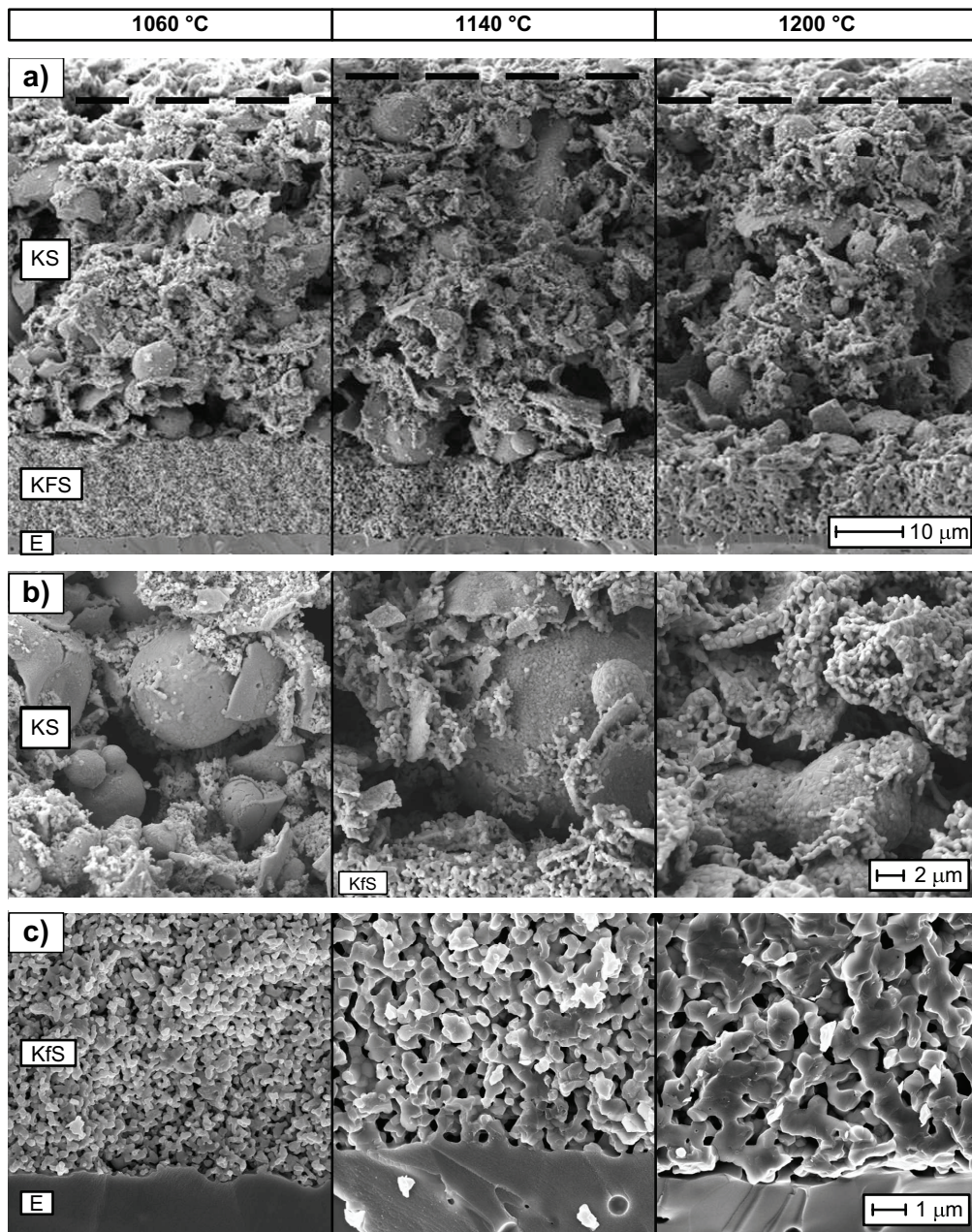


Abbildung 6-9: Bruchflächenaufnahmen von Kathodenschichten, die bei Temperaturen von 1060, 1140 und 1200 °C gesintert wurden.

und Quadrat des Porenradius $\langle r^2 \rangle$ zu erwarten. Die großen Zwischenräume in der Kathodenschicht, die die Größe einiger Mikrometer haben, bleiben davon augenscheinlich unberührt. Die großen Partikel des LSM-Pulvers können stützende Funktion haben und im Gegensatz zu der Kathodenfunktionsschicht einer Schrumpfung der Kathodenschicht entgegenwirken. Eine leichte Schrumpfung des Schichtverbundes von Kathodenfunktions- und Kathodenschicht ist zwischen 1060 und 1200 °C zu erkennen.

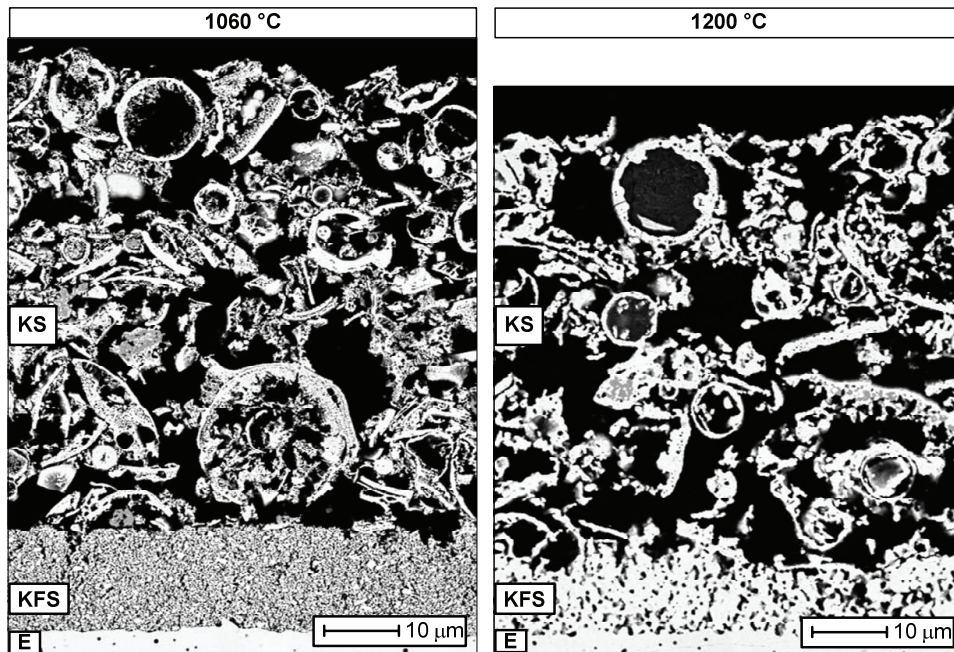


Abbildung 6-10: Schliffbildaufnahmen von Kathodenschichten gesintert bei 1060 und 1200 °C.

Die Veränderung des Gefüges in den Bereichen der feineren Strukturen der Kathodenschicht deckt sich qualitativ mit dem steigenden Verlauf des mittleren Porenradius $\langle r \rangle_{\text{Komb}}$ und des Mittelwerts des Quadrats des Porenradius $\langle r^2 \rangle_{\text{Komb}}$ mit Erhöhung der Sintertemperatur. Die absoluten Werte der Porenradien $\langle r \rangle_{\text{Komb}}$ erscheinen mit Porenradialintervallen von 0,76 – 1,16 (mit Freiräumen) und 0,91 – 1,38 μm (ohne Freiräume) von 1060 °C bis 1200 °C klein gegenüber den großen Zwischenräumen der Kathodenschicht. Jedoch ist zu berücksichtigen, dass die Gase beim Transport durch die Kathodenschicht mit Wegen im Bereich von Millimetern keinen durchgängigen Pfad innerhalb der großen Zwischenräume finden. Der Transport insgesamt ist durch die feinporigen Strukturen der Kathodenschicht im Sinne einer Reihenschaltung von Transportwiderständen beeinflusst, deren Größe durch die Abhängigkeit der Transportmechanismen vom Porenradius bestimmt wird.

In Teilbild d) der Abbildung 6-8 ist der Mittelwert des Quotienten $q = \epsilon_{\text{tot}}(T_{\text{Sinter}}) / \epsilon_{\text{tot}}(1060 \text{ °C})$ der gravimetrisch bestimmten, theoretischen totalen Porosität ϵ_{tot} des Verbundes von Kathodenschicht und Kathodenfunktionschicht dargestellt. Gemittelt wurde pro Sintertemperaturniveau über die Quotienten q der beiden gemessenen Zellen. Der Quotient bleibt nahezu konstant und sinkt bei 1200 °C auf 0,97. Die totale Porosität ϵ_{tot} wurde mit Hilfe des Gewichts und des Volumens von Kathodenfunktions- und Kathodenschicht und einer mittleren, theoretischen Dichte $\rho_{\text{theo}} = 6,14 \text{ g/cm}^3$ von KFS und KS bestimmt.¹⁵

¹⁵ Die theoretische Dichte (Röntgendichte) von LSM ist 6,2 g/cm³, die Dichte von 8YSZ ist 5,96 g/cm³ [59]. Die Kathodenfunktionschicht besitzt aufgrund gleicher Massenanteile von LSM und 8YSZ eine theoretische Dichte von 6,08 g/cm³. Für den Schichtverbund aus KS und KFS wird mit dem Mittelwert

Es kann den Aufnahmen nicht entommen werden, wie sich die Anteile von geschlossener Porosität $\varepsilon_{\text{geschl.}}$, der Porosität der Sackporen $\varepsilon_{\text{Sack}}$ und der Porosität der Transportporen ε_{Tr} auf die totale Porosität ε_{tot} verteilen. Da ferner der Transportparameter Ψ nur das Verhältnis $\varepsilon_{\text{Tr}} / \tau$ aus Transportporen und Tortuosität wiedergibt, kann der Transportparameter Ψ nicht eindeutig zu der totalen Porosität ε_{tot} in Beziehung gesetzt werden.

Dennoch kann am Beispiel des Parameters Ψ bei Sintertemperaturen von 1060 und 1200 °C, bei denen dieser die größte Differenz aufweist, versucht werden, die wechselseitige Änderung von Porosität ε_{Tr} und Tortuosität τ einzuschätzen. Aus den Messungen folgt mit und ohne Berücksichtigung der Freiräume gleichermaßen für das Verhältnis Ψ aus Porosität der Transportporen und der Tortuosität:

$$\frac{\Psi_{1200^\circ\text{C}}}{\Psi_{1060^\circ\text{C}}} = 1,05 = \frac{\varepsilon_{\text{Tr } 1200^\circ\text{C}}}{\varepsilon_{\text{Tr } 1060^\circ\text{C}}} \cdot \frac{\tau_{1060^\circ\text{C}}}{\tau_{1200^\circ\text{C}}} \quad (6-3)$$

Für den Fall, dass die unbekannten Anteile der Porositäten $\varepsilon_{\text{geschl.}}$, $\varepsilon_{\text{Sack}}$ und ε_{Tr} an der totalen Porosität ε_{tot} bei der Erhöhung der Sintertemperatur konstant bleiben, entspricht das in Gleichung (6-3) auftretende Verhältnis der Porositäten der Transportporen $\varepsilon_{\text{Tr } 1200^\circ\text{C}} / \varepsilon_{\text{Tr } 1060^\circ\text{C}}$ dem Verhältnis der zugehörigen totalen Porositäten $\varepsilon_{\text{tot } 1200^\circ\text{C}} / \varepsilon_{\text{tot } 1060^\circ\text{C}} = 0,97$. Die dann folgende, geringere Porosität der Transportporen, $\varepsilon_{\text{Tr } 1200^\circ\text{C}} < \varepsilon_{\text{Tr } 1060^\circ\text{C}}$, erfordert mit Gleichung (6-3) eine Verringerung der Tortuosität $\tau_{1200^\circ\text{C}}$ um -8 %, bezogen auf den Wert $\tau_{1060^\circ\text{C}}$. Der kleiner gewordene Hohlraumanteil $\varepsilon_{\text{Tr } 1200^\circ\text{C}}$, welcher in diesem Fall für den Transport zur Verfügung stünde, und der größere Wert des Parameters $\Psi_{1200^\circ\text{C}}$ müssten durch eine geringere "Verschlingerung" der Pfade durch die poröse Schicht ausgeglichen werden. Eine solche Verringerung der Tortuosität stellt augenscheinlich keinen Widerspruch zu den Schliffbildaufnahmen in Abbildung 6-10 dar.

6.4.2.2 Bewertung

Die Transportparameter mittlerer Porenradius $\langle r \rangle_{\text{Komb}}$ und Mittelwert des Quadrats des Porenradius $\langle r^2 \rangle_{\text{Komb}}$ konnten mit Gefügeveränderungen der Kathodenschichten, welche Bruchflächen- und Schliffbildaufnahmen entommen wurden, qualitativ gut in Beziehung gebracht werden. Die Parameter $\langle r \rangle_{\text{Komb}}$ und $\langle r^2 \rangle_{\text{Komb}}$ zeigten einen ansteigenden Verlauf mit höheren Sintertemperaturen. In den Bruchflächen- und Schliffbildaufnahmen zeigte sich mit steigender Sintertemperatur eine deutliche Versinterung der kleineren Partikelfractionen, die zu weniger feinporigen Bereichen in der Kathodenschicht führten.

Der Parameter Ψ_{Komb} hingegen stellt aufgrund der in ihm enthaltenen Tortuosität keine Gefügegröße dar und konnte nicht zu den Bruchflächen- und Schliffbildaufnahmen oder der totalen Porosität der Kathodenschichten in Beziehung gesetzt werden.

von 6,14 g/cm³ gerechnet. Das Gewicht $m_{\text{KS+KFS}}$ von Kathodenfunktions- und Kathodenschicht wird durch Wiegen der Zellen vor und nach Aufbringen und Sintern der Schichten ermittelt. Das Volumen der Kathodenschicht wurde aus deren Grundfläche von (40 ± 2mm) x (40 ± 2mm) und ihrer Dicke ($d_K \pm \Delta_{95\%} d_K$) µm bestimmt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Transportparameter mittlerer Porenradius $\langle r \rangle_{\text{Komb}}$ und Mittelwert des Quadrats des Porenradius $\langle r^2 \rangle_{\text{Komb}}$, welche mit dem Gefüge assoziiert sind, auch mit diesem in Beziehung gesetzt werden konnten.

7 Zusammenfassung

Die Vorhersage von Transportraten in porösen Schichten ist eine wichtige Größe bei der Auslegung von Brennstoffzellenstacks. Die Berechnung dieser Transportraten in Modellen von Brennstoffzellensystemen beeinflusst maßgeblich die vorhergesagte elektrochemische Leistungsfähigkeit der Simulationsrechnungen. Die Ermittlung der den Transportberechnungen zugrunde liegenden Transportparameter wird in Diffusions- und Permeationsexperimenten durchgeführt.

In dem bisher üblichen Aufbau dieser Experimente konnten die Transportparameter nicht an den originalen Kathodenschichten der SOFC bestimmt werden. Aus diesem Grund war es Ziel dieser Arbeit, den Aufbau der Diffusions- und Permeationsexperimente so abzuändern, dass die Kathodenschicht als Bestandteil der fertigen Zelle in den Probenhalter eingebracht und die Transportparameter der Kathodenschicht bestimmt werden können.

Modellrechnungen mussten bisher mit Transportparametern von mechanisch stabilen Kathodensubstraten durchgeführt werden. Nur diese konnten in dem bisher üblichen Aufbau der Diffusions- und Permeationsexperimente charakterisiert werden. Sie weisen jedoch andere Pulverzusammensetzungen und Schichtdicken auf und können daher andere Transporteigenschaften besitzen als die Kathodenschichten der SOFC. Die Berechnung von Transportraten unter Verwendung der Transportparameter der Kathodenschichten der SOFC stellt daher eine Steigerung der Verlässlichkeit von Modellrechnungen dar.

Die Bestimmung der Transporteigenschaften der Kathodenschichten einer fertigen SOFC macht es erforderlich, eine dünne, geträgerte Schicht definiert mit Gastransport zu durchsetzen. Der übliche Probenhalteraufbau der Diffusions- und Permeationsexperimente musste hierzu abgeändert werden. Als Folge dieser Änderung konnte der Transport im Probenhalteraufbau nicht mehr eindimensional beschrieben und analytisch gelöst werden. Ein numerisches Lösungsverfahren musste für die Auswertung der Messungen eingesetzt werden. Aufgrund der Erzeugung einer ausreichend symmetrischen Gasverteilung konnte die Beschreibung des Transports maßgeblich vereinfacht und so der Rechenaufwand bei der Auswertung der Messungen deutlich reduziert werden.

Die in den Diffusions- und Permeationsexperimenten ermittelten Transportparameter sind von dem eingesetzten Transportmodell abhängig. In Kapitel 2 wurden deshalb das Dusty-Gas-Model (DGM), das Mean-Transport-Pore-Model (MTPM) und das Binary-Friction-Model (BFM) verglichen und anhand der Transportwiderstände Unterschiede und Gemeinsamkeiten der Modelle aufgezeigt. Die Modelle unterschieden sich hinsichtlich ihrer Transportwiderstände für die betrachteten Gaspaare, ihrer Drücke und ihrer Temperaturen um maximal 15 %. Bereits entwickelte Modelle der SOFC des Instituts für Energietechnik 3 verwenden das Mean-Transport-Pore-Model (MTPM). Aus diesem Grund wurden nach der Umsetzung der notwendigen Modifikationen am Messaufbau die Transportparameter des MTPM bestimmt.

Der bisherige Aufbau der Diffusions- und Permeationsmessungen wird in Kapitel 3 beschrieben. Dieser Aufbau erfordert mechanisch stabile Proben, die darüber hinaus nicht Teil eines Schichtverbundes sein dürfen. Die Schichtdicke der Kathodenschichten von 60 – 70 μm des Jülicher Zellaufbaus der SOFC erlaubt es jedoch nicht, diese separat als mechanisch

stabilen Probenkörper herzustellen. Weiterhin werden in dem üblichen Aufbau der Diffusions- und Permeationsexperimente die Probenkörper entlang einer Raumrichtung von Transport durchsetzt. Der Gasstrom tritt hier in den Probenkörper auf der einen Seite ein und verlässt ihn auf der dem Gaseintritt gegenüberliegenden Seite. Für die Erzeugung von Transport in der Kathodenschicht hingegen, die auf dem gasdichten Elektrolyten aufgebracht ist, steht nur die Oberfläche der Kathodenschicht zum Aufprägen der treibenden Gradienten zur Verfügung.

Aus dieser Gegebenheit folgten zwei Anforderungen an den neuen Probenhalteraufbau, deren Umsetzung in Kapitel 4 geschildert wird:

Zum einen musste ein Dichtungselement auf die Kathodenschicht aufgebracht werden, um einen Gasfluss durch die Kathodenschicht zu erzwingen. Das Dichtungselement muss obere und untere Gasräume der Messaufbauten voneinander trennen.

Zum anderen muss das Gas durch dieselbe Oberfläche in die Kathodenschicht eintreten, durch die es die Kathodenschicht auch wieder verlässt. Dies erfordert ein Heranführen der Gase des unteren Gasraumes an die Oberfläche der Kathodenschicht. Der Probenhalter muss Freiräume in seinem Inneren enthalten, die diesen Gastransport zu der Oberfläche ermöglichen. Das Innere des Probenhalters und die Dichtung werden dadurch Teil der Geometrie, die den Stofftransport neben den spezifischen Gefügeeigenschaften der Probenkörper mit beeinflussen. Die Abmessungen des gestauchten Dichtungselements mussten aus diesem Grund vor den Messungen bestimmt werden.

Die Verwendung von O-Ringen als Dichtungselement verursachte Eindrücke in den Kathodenschichten, die die Mikrostruktur der Schichten veränderte. Aus diesem Grund wurden Flachdichtungen verwendet und die Kathodenschichten nach den Messungen auf Eindrücke der Dichtungen untersucht.

Die zur Auswertung der Messungen notwendige Berechnung des Stofftransports ist in Kapitel 5 dargestellt. Die dreidimensionale Strömungskonfiguration in dem Probenhalteraufbau machte den Einsatz eines numerischen Lösungsverfahrens zur Berechnung des Stofftransports bei der Auswertung der Experimente erforderlich.

Die zylindersymmetrische Flachdichtung erlaubte die Vereinfachung des dreidimensionalen in ein zweidimensionales Modell des Probenhalteraufbaus, welcher aufgrund der quadratischen Zellenform nicht vollständig symmetrisch ist.

Die Beschreibung des permeativen Transports in den Freiräumen des Probenhalters konnte aufgrund der Ergebnisse von Druckverlustmessungen vernachlässigt werden. Eine experimentelle Bestimmung der Randbedingungen beim diffusiven Transport ist nicht möglich. Modellrechnungen zeigten aber, dass dieser nicht grundsätzlich vernachlässigt werden kann. Aus diesem Grund musste der diffusive Transport mit und ohne Berücksichtigung der Freiräume berechnet werden.

Für den Fall der Berechnung des Transports ohne Berücksichtigung der Freiräume kann das numerische, zweidimensionale Modell durch Parametrierung in eine geschlossen darstellbare Form gebracht werden. Die identifizierte Form des Ausdrucks für den Transport entspricht bis auf die geometrischen Einflussgrößen dem analytisch berechneten Ausdruck für den eindimensionalen Transport. Die Auswertung kann in diesen Fällen ohne numerisches Verfahren durchgeführt werden und reduziert sich auf ein normales Minimierungsproblem.

Die Messungen mit dem modifizierten Probenhalteraufbau sind in Kapitel 6 beschrieben. Zunächst wurde eine Bewertung der Abänderungen an dem Probenhalteraufbau und der Berechnung des Transports in dem neuen Probenhalteraufbau vorgenommen. Anhand der Transportparameter von Anodensubstraten, die sowohl im alten als auch im neuen Probenhalteraufbau eingesetzt werden können, konnten neuer und alter Aufbau miteinander verglichen werden. Als Ergebnis des Vergleichs konnten Abweichungen der Transportparameter zwischen 4 - 11 % identifiziert werden.

Anschließend wurden mit dem neuen Aufbau Messungen an Kathodenschichten der Jülicher SOFC durchgeführt. Die ermittelten Transportparameter wurden genutzt, um vergleichende Aussagen über die Transportraten von Sauerstoff zu treffen, die in den Kathodenschichten eines im Betrieb befindlichen SOFC-Stacks auftreten.

Die Transportraten des Sauerstoffs, berechnet mit den Transportparametern der Kathodenschichten der SOFC, sind um das drei- bis sechsfache höher als die Transportraten, denen die Transportparameter von Kathodensubstraten zu Grunde gelegt wurden. Dieser Unterschied in den Transportraten lässt eine deutlich erhöhte Sauerstoffkonzentration und folgend eine deutlich höhere elektrochemische Leistung als Ergebnis von Modellrechnungen erwarten.

Weiterhin wurden diejenigen Transportparameter, welche mit dem Gefüge der porösen Schichten assoziiert sind, an Kathodenschichten ermittelt, die bei Temperaturen von 1060 bis 1200 °C gesintert wurden. Die Änderungen der Transportparameter mittlerer Porenradius und Mittelwert des Quadrats des Porenradius konnten qualitativ mit den Veränderungen im Gefüge zur Deckung gebracht werden, welche aus Bruchflächen- und Schliiffbildaufnahmen ersichtlich wurden.

Mit dem Prinzip des neuen Probenhalteraufbaus steht ein Werkzeug zur Verfügung, das aufgrund der Gasverteilung die Charakterisierung von dünnen, geträgerten Schichten erlaubt. Die Gasverteilung wird durch die aufgebrachte Dichtung bestimmt und erlaubt kurze Pfade durch die zu charakterisierende Schicht. Hierbei stehen generell die Auflagelänge und der Durchmesser der Dichtung als anpassbare, geometrische Parameter zur Verfügung. Mit diesen Größen kann der in den Experimenten generierte Gastransport eingestellt werden.

Bei sehr geringen Schichtdicken können durch Vergrößerung des Durchmessers der Dichtung größere Gasflüsse erzielt werden. Der Einsatz kleinerer Auflagelängen als 1 mm, welche die in den Messungen eingesetzten Dichtungen aufwiesen, erfordert eine sehr genaue Kenntnis der Abmessungen der Dichtung. Die Anforderung für die Vermessung von sehr dünnen Schichten besteht dann - bei der Wahl des Durchmessers der Dichtung als anpassbarem Parameter - in einer ausreichend großen und fehlerfreien Oberfläche.

Die Charakterisierung der Kathodenschichten der SOFC, deren Dicke 65 - 70 µm beträgt, lässt die Vermessung noch dünnerer geträgerter Schichten in dem Probenhalteraufbau erwarten.

8 Literaturverzeichnis

- [1] Ahmad-Khanlou, A.: Alternative Werkstoffe für Komponenten der Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC) zur Herabsetzung der Betriebstemperatur, Dissertation Universität Bochum, Berichte des Forschungszentrums Jülich, JÜL-3797, Jülich, Deutschland, 2000
- [2] Simwonis, D.: Optimierung von Anoden der Hochtemperatur-Brennstoffzelle durch Korrelation von Herstellungsverfahren, Gefüge und Eigenschaften, Dissertation Universität Bochum, Berichte des Forschungszentrums Jülich, JÜL-3678, Jülich, Deutschland, 1999
- [3] Stolten D.: Modelling of planar anode-supported thin-layer SOFC stacks, Proceedings of the fourth European Solide Oxide Fuel Cell Forum, Proceedings of the fourth European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Lucern, pp. 347 – 354, 2000
- [4] Ackmann, T.: Modelling of Mass and Heat Transport in Planar Substrate Type SOFCs, Journal of Electrochemical Society, 150, pp. A783 – A789, 2003
- [5] Lehnert W. et al.: Modelling of gas transport phenomena in SOFC anodes, Journal of Power Sources, 87, pp. 57 – 63, 1999
- [6] Haanappel, V.A.C.: Optimisation of processing and microstructural parameters of LSM cathodes to improve the electrochemical performance of anode-supported SOFCs, Journal of Power Sources, 141, pp. 216 – 226, 2004
- [7] Ackmann, T.: Mikromodellierung einer keramischen Hochtemperaturbrennstoffzelle, Dissertation Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Berichte des Forschungszentrums Jülich, JÜL-4119, Jülich, Deutschland, 2004, p.129 – 130
- [8] Jackson, R.: Transport in porous catalysts, Chemical Engineering Monographs 4, Amsterdam, The Netherlands, 1. Auflage, 1977
- [9] Keil, F.: Diffusion und chemische Reaktionen in der Gas/Feststoff-Katalyse, Berlin, Deutschland, 1. Auflage, 1999
- [10] Hirschfelder J.O.: Molecular theory of gases and liquids, New York, 1967
- [11] Cunningham, R.E. et al.: Diffusion in gases and porous media, New York, Plenum Press, 1980
- [12] Kast, W.: Mass transfer within the gas phase of porous media, International Journal of Heat and Mass Transfer, 43, pp. 807 – 823, 2000
- [13] Hänel D.: Molekulare Gasdynamik: Einführung in die kinetische Theorie der Gase und Lattice-Boltzmann-Methoden, Berlin, 2004

- [14] Landau L.D.: Fluid mechanics - Course of theoretical physics - Volume 6, Oxford, Großbritannien, 2te Auflage, 1987
- [15] Present, R.D.: Kinetic theory of gases, New York, 1958
- [16] Marrero, T.R. et al.: Gaseous diffusion coefficients, Journal of Physical and Chemical Reference Data, Vol. 1, No. 1, 1972
- [17] Mason, E.A.: Gas transport in porous media: The dusty gas model, Chemical Engineering Monographs 17, Amsterdam, Netherlands, 1983
- [18] Bird, R.B. et al.: Transport phenomena, Palatino, USA, 2. Auflage, 2002
- [19] Dullien F.A.L.: Porous Media: Fluid Transport and pore structure, New York, USA, 1979
- [20] Satterfield, C.N.: Mass transfer in heterogeneous catalysts, M.I.T. Press, Massachusetts, 1970
- [21] Eppstein, N.: On tortuosity and the tortuosity factor in flow and diffusion through porous media, Chemical Engineering Science, 44, S. 777 – 779, 1989
- [22] Wheeler, A.: Reaction rates and selectivity in catalyst pores, Advanced Catalysis, 3, S249 – 327, 1951
- [23] Capek P.: Multicomponent mass transport in porous solids and estimation of transport parameters, Applied Catalysis A, General 211, 2001, p. 227 – 237
- [24] Schneider P. et al.: Direct transport parameters measurement versus their estimation from mercury penetration in porous solids, Chemical Engineering Science, 40, 7, pp. 1093 – 1099, 1985
- [25] Fott, P.: Transport parameters of monodisperse porous catalysts, Collection Czechoslovak Chem. Comm., 48, pp. 215 – 227, 1983
- [26] Arnost, D. et al.: Dynamic Transport of multicomponent mixtures of gases in porous solids, The Chemical Engineering Journal, 57, pp. 91 – 99, 1995
- [27] Schneider, P.: Multicomponent isothermal diffusion and forced flow of gases in capillaries, Chemical Engineering Science, 33, pp. 1311 – 1319, 1978
- [28] Hejtmanek V. et al.: Determination of transport parameters of porous catalysts using unsteady permeation of gases, Chemical Papers, 54 (4), pp 215 – 220, 2000
- [29] Kerkhof P.J.A.M.: A modified Maxwell-Stefan model for transport through inert membranes: the binary friction model, The Chemical Engineering Journal 64, pp. 319 – 343, 1996

- [30] Kerkhof P.J.A.M.: Review: Analysis and extension of the theory of multicomponent fluid diffusion, *Chemical Engineering Science*, 60, pp. 3129 – 3167, 2005
- [31] Mason E.A.: Flow and diffusion in porous media, *The Journal of Chemical Physics*, 46 (8), 1967, p. 3199
- [32] Rothfeld, L.B.: Gaseous counterdiffusion in catalyst pellets, *American Institut of Chemical Engineers Journal*, 9(1), S. 19 – 24, 1963
- [33] Fott P. et al.: Determination of transport parameters of porous catalysts from permeation measurements, *Applied Catalysis*, 2, pp. 376 – 378, 1982
- [34] Hejtmanek V. et al.: Gas permeation in porous solids: two measurement methods, *Chemical Engineering Communications*, 190, pp. 48 – 64, 2003
- [35] Wicke, E. et al.: Die Oberflächendiffusion von Kohlendioxid in aktiven Kohlen, *Kolloid Zeitschriften*, pp. 97 – 135, 1941
- [36] Park, I. et al.: Measurement of the effective diffusivity in porous media by the diffusion cell method, *Catalysis Review: Science and Engineering*, 38(2), pp. 189 – 247, 1996
- [37] Solcova O. Et al.: Multicomponent counter-current gas diffusion in porous solids: the graham's law diffusion cell, *Chemical Engineering Science*, 56, pp. 5231 – 5237, 2001
- [38] Haynes H.W.: The experimental evalutation of catalyst effective diffusivity, *Catalysis Review: Science and Engineering*, 30(4), pp. 563 – 627, 1988
- [39] Solcova O. Et al.: Textural properties of porous solids in relation to gas transport, *Chemical Papers*, 53(8), pp. 396 – 402, 1999
- [40] Dogu G. et al.: Rate parameters from dynamic experiments with single catalyst pellets, *Chemical Engineering Science*, 31, pp. 123 – 135, 1976
- [41] Segschneider-Christoph, C.: Charakterisierung des Träger- und Beladungsmiteleinfluss bei Flüssigfilm-Trägerkatalysatoren (SLPC) mittels stationärer und instationärer Diffusionsmessungen, *Dissertation, Technische Universität Hamburg-Haburg*, 1994
- [42] Burghardt, A. et al.: Diffusion coefficients in bidisperse porous structures, *Chemical Engineering Science*, 43, pp. 2463 – 2476, 1988
- [43] Rieckmann C. et al.: Simulation and experiment of multicomponent diffusion and reaction in three-dimensional networks, *Chemical Engineering Science*, 54, pp. 3485 – 3493, 1999
- [44] Novak M. et al.: Dynamics of non-isobaric diffusion in porous catalysts, *Chemical*

- Engineering Science, 43(2), pp. 185 – 193, 1988
- [45] Arnost D. et al.: Effective diffusivities from dynamic diffusion cell: The general moments analysis, Chemical Engineering Science, 49(3), pp. 393-399, 1994
- [46] Valus, J et al.: A novell cell for gas-counterdiffusion measurements in porous pellets, Applied Catalysis, 1, pp. 355 – 366, 1981
- [47] Hohentanner, C.-R. et al.: Stationäre und instationäre Permeations- und Diffusionsmessungen in porösen Medien, Chemie Ingenieur Technik, 70, pp. 1549 – 1553, 1998
- [48] Capek P., et al.: Permeation of gases in industrial porous catalysts, Chemical Engineering Journal, 81, pp. 281 – 285, 2001
- [49] Ridgen, P.J.: The specific surface of powders. A modification of the air-permeability method for rapid routine testing, Journal of the society of chemical industry, 62, pp 1-4, 1943
- [50] Blaine, R.L.: A simplified air permeability fineness apparatus, American Society for Testing and Materials, No. 123, pp. 51 – 55, 1943
- [51] Fa. Schott, Schott Borofloat® 33, Produktinformation
- [52] Fa. Luxeon, Luxeon® Warm White Emitter & Star, Technical Data Sheet DS47
- [53] Comsol Multiphysics: Femlab Reference Manual, Version 2.2, 2001
- [54] Meulenberg W.A. et al.: Manufacturing routes and state-of-the-art of the planar Jülich anode-supported concept for solid oxide fuel cells, Ceramic Transactions, 127, pp.99-108, 2002
- [55] Dr. Böhme und Schöps: Sicherheitsdatenblatt: Dentalwachs Deiberit 502
- [56] Valus J. et al.: Transport characteristics of bidisperse porous α -alumina, Applied Catalysis, 16, pp. 329 – 341, 1985
- [57] Drescher I. et al.: Structural properties of SOFC anodes and reactivity, Electrochimica Acta, 43, pp. 3059-3068, 1998
- [58] Abschlußbericht zum Projekt "Verbundstruktur Dünnschichtelektrolyt / Kathode", Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik, Geschäftszeichen 322 1060, Forschungsvorhaben Iv 14/2, Schwerpunktprogramm 1060, Neue Schichtstrukturen für Brennstoffzellen
- [59] Joint Comittee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) – International Centre for

Defraction Data, 30 – 1468, $Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,93}$ (kubisch), 1998

- [60] Lide D.R.: CRC Handbook of chemistry and physics, Boca Raton, 1998
- [61] Hirschfelder: Molecular theory of gases and liquids, Wiley, NY, 1967
- [62] Simwonis, D.: Nickel coarsening in annealed Ni/8YSZ anode substrates for solid oxide fuel cells, Solid State Ionics, 132, pp. 241 – 251, 2000
- [63] Wanzenberg, E. et al.: Influence of pre- and post-heat treatment of anode substrates on the properties of DC-sputtered YSZ elektrolyte films, Solid State Ionics, 159, pp. 1 - 8, 2003

9 Nomenklatur

Griechische Formelzeichen

α_{AB}	Abkürzungsvariable zur vereinfachten Schreibweise des diffusiven Transports	[-]
α	Konstante des Transformationsansatzes	[-]
γ	Hilfsgröße bei der Auswertung des Permeationsexperiment	[-]
Δ	Abweichungen zwischen MTPM und BFM	[%]
ε_{Tr}	Porosität der Transportporen im stationären Fall	[-]
$\varepsilon_{geschl.}$	geschlossene Porosität	[-]
ε_{offen}	offen zugängige Porosität	[-]
ε_{Sack}	Porosität der Sackporen	[-]
ε_{tot}	gesamte Porosität	[-]
ζ	partielle Viskosität des Binary-Friction-Modells	[Pa·s]
η	dynamische Viskosität	[Pa·s]
κ_i	fraktionale Viskosität des Binary-Friction-Modells	[s]
λ	mittlere freie Weglänge	[m]
μ_1, μ_2	skalare Momente	[s], [s²]
v_i	Relative molekulare Masse der Komponente i	[-]
σ	charakteristischer Moleküldurchmesser	[m]
τ	Tortuosität	[-]
φ	dimensionslose Größe zur vereinfachten Schreibweise des Permeabilitätskoeffizienten	[-]
ψ	Quotient aus Porosität und Tortuosität	[-]
Ω	Kollisionsintegral	[-]
ω	Slip-Faktor	[-]

Lateinische Formelzeichen

A	Fläche	[m²]
B	Permeabilitätskoeffizient	[m²/s]
B^*	Permeabilität	[m²]
c	molare Konzentration	[mol/m³]
c_F, c_{EA}	geometrieabhängige Faktoren	[m]
c_{Kr}	geometrieabhängiger Faktor	[-]
d	Harte-Molekül-Durchmesser	[m]
d_K, d_S, d_D	Dicke von Kathodenschicht, Substrat, gestauchter Dichtung	[m]
D^{eff}	Effektiver Diffusionskoeffizient	[m²/s]
D_{ij}	binärer, molekularer Diffusionskoeffizient	[m²/s]
D^K	Knudsen-Diffusionskoeffizient	[m²/s]
D^{*K}	Reduzierter Knudsen-Diffusionskoeffizient	[m/s]
F	Kraft pro Volumen des Binary-Friction-Modells	[N/m³]
f	Anteil des Knudsen-Transports am gesamten Transport	[-]

9 Nomenklatur

f^{Diff}	diffusiver Transportkoeffizient: $f^{Diff} := -N_A^{Diff} / \nabla c_A$	[m ² /s]
$(f_{im})^{BFM}$	Wand-Reibungskoeffizient des Binary-Friction-Modells	[s/m ²]
k	Steigung Druckverlustgeraden	[mbar·min / ml]
Kn	Knudsen-Zahl	[-]
K_p	Permeabilität des Transportkanals im Binary-Friction-Modell	[m ²]
L, l	Länge	[m]
M	molare Masse	[kg/mol]
m_0	nulltes Moment	[mol·s/m ³]
m_1	erstes absolutes Moment	[s]
m_2	zweites absolutes Moment	[s ²]
n	Teilchendichte	[1/m ³]
N	molare Flussdichte	[mol/(m ² ·s)]
p	Druck	[Pa]
r	Porenradius / Radius Dichtung	[m]
\bar{r}	mittlerer Radius der Dichtung ($0,5 \cdot (r_i + r_a)$)	[m]
R	diffusiver, permeativer Transportwiderstand	[s/m ²]
R_F, R_{EA}	geometrische Anteile des Transportwiderstands	[1/m]
R	prozentualer Fehler	[%]
R_G	allgemeine Gaskonstante	[Pa·m ³ /(mol·K)]
s	Stauchung	[m]
t	Zeit	[s]
T	Temperatur	[K]
v	mittlere molare Geschwindigkeit	[m/s]
V	Volumen	[m ³]
V	Verhältnis	[-]
\dot{V}	normierter Volumenstrom	[m ³ n/s]
W	molarer Fluss	[mol/s]
y	Molenbruch	[-]

Indizes

$'$	indiziert mittlere Flussdichte innerhalb einer einzelnen Pore	
∞	Wert einer Größe für $t \rightarrow \infty$	
3d	dreidimensional	
A	Gaskomponente A	
Aus	Ausgang	
a	außen	
B	Gaskomponente B	
char	charakteristisch	
D	Dichtung	
Diff	Diffusion	
EA	Ein- und Austritt des Gases in Kathodenschicht	
Ein	Eingang	

eff	effektiv	
extr	extrapoliert	
F	Form des Volumens	
Frm	Freiraum des Probenhalters	
G	Gemisch	
i	innen	
Kr	Krümmung des durchströmten Kathodenschichtvolumens	
Lap	Laplace Transformierte	
Mess	Messung	
Mod	Modell	
n	Normalbedingungen	
norm	normiert	
O	oben	
Pellet	zylinderförmiger Probenkörper	
Perm	Permeation	
Prs	Poröser Körper	
r	relativ	
SSD	sum of squared deviations	
Sinter	Sintertemperatur	
s	Standardbedingungen	
Tr	Transformationsansatz	
t	total	
U	unten	
Umg	Umgebung	
Visk	viskos	

Akronyme

BFM	Binary-Friction-Model	
DGM	Dusty-Gas-Model	
E	Elektrolyt	
KS	Kathodenschicht	
KFS	Kathodenfunktionsschicht	
K29	Kathodensubstrat (1200°C Sintertemperatur) [7]	
MTPM	Mean-Transport-Pore-Model	
REM	Rastertunnelelektronenmikroskop	
SM	Stefan-Maxwell	
SOFC	Solid-Oxide-Fuel-Cell	
TPP	Transport- und Prozess-Parameter	
WKZ	Wicke-Kallenbach-Zelle	

10 Anhang

10.1 Stofftransport in porösen Körpern

10.1.1 Oberflächen- und konfigurable Diffusion

Konfigurable Diffusion tritt auf, wenn der Porenradius r die Größe des Moleküldurchmessers besitzt. Die Moleküle sind dann vollständig von der Oberfläche der Pore umschlossen [9, p. 108]. Wie in Abschnitt 3.1 erläutert, wird davon ausgegangen, dass in makroporösen Körpern der Transport in vorhandenen Mikroporen nicht zum Gastransport beiträgt. Die konfigurable Diffusion kann daher vernachlässigt werden. Bei der Oberflächendiffusion bewegen sich adsorbierte Gasmoleküle aufgrund eines Konzentrationsgefälles entlang der Festkörperoberfläche. Die verwendeten Gase sind nicht adsorbierend. Daher muss die Oberflächendiffusion nicht berücksichtigt werden [37].

10.1.2 Harte-Molekül-Durchmesser

Tabelle 10-1: Harte-Molekül-Durchmesser zur Berechnung der mittleren freien Weglänge, [60, p. 6-44].

Gas	H ₂	He	N ₂	Ar
Harte-Molekül-Durchmesser d / Å	2,71	2,15	3,70	3,58

10.1.3 Berechnungskonstanten des binären Diffusionskoeffizienten

Tabelle 10-2: Empirische Konstanten A, s, φ_0/k , S und S' zur Ermittlung des binären Diffusionskoeffizienten für die Gaspaare H₂/N₂, H₂/Ar, He/N₂ und He/Ar.

Gaspaar	$10^3 \cdot A$ / atm·cm ² /(s·(K) ^s)	s / -	$10^{-8} \cdot \frac{\varphi_0}{k}$ / K	S / K	S' / K
H ₂ /N ₂	15,39	1,548	0,316	-2,80	1067
H ₂ /Ar	23,5	1,519	0,488	39,8	-
He/N ₂	15,8	1,524	0,265	-	-
He/Ar	15,21	1,552	0,410	1,71	-

10.1.4 Berechnung der Viskosität der Gasgemische

Die Mischungsviskosität η_G nach Wilke [18, p. 27] lautet:

$$\eta_G = \sum_{i=1..N} \frac{y_i \cdot \eta_i}{\sum_{j=1..N} y_j \Phi_{ij}} \quad (10-1)$$

$$\text{mit } \Phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \cdot \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right)^{-1/2} \cdot \left[1 + \left(\frac{\eta_i}{\eta_j} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4} \right]^2 \quad (10-2)$$

y_i und y_j sind die Molenbrüche, M_i und M_j die molare Masse und η_i und η_j die Viskositäten der beteiligten Gase.

10.1.5 Berechnungskonstanten der dynamischen Viskosität

Der charakteristische Moleküldurchmesser σ ist für die verwendeten Gase in Tabelle 10-3 aufgeführt. Das Kollisionsintegral Ω wurde nach dem Kurvenfitt von *Neufeld* berechnet [18, p. 866]. Die Berechnungsvorschrift lautet:

$$\Omega = 1.1615 \cdot T^{*-0.14874} + 0.52487 \cdot e^{-0.77320 \cdot T^*} + 2.16178 \cdot e^{-2.43787 \cdot T^*} \quad (10-3)$$

$$\text{mit } T^* = \frac{T}{\varepsilon / \kappa}$$

Die reduzierte Temperatur T^* und der Lennard-Jones Parameter ε/κ sind in Tabelle 10-3 aufgeführt.

Tabelle 10-3: Stoffeigenschaften zur Berechnung der dynamischen Viskosität eines Gases [61 p. 1110ff].

Gaspaar	$\sigma / \text{\AA}$	$\varepsilon/\kappa / \text{K}$
H ₂	2,915	38.0
He	2,576	10.2
N ₂	3.681	91.5
Ar	3.418	122.4

10.2 Experimente zur Charakterisierung poröser Schichten

10.2.1 Bestimmung der Spüldauern

In Abbildung 10-1 ist der normierte Volumenstrom der Gaspaare He/Ar, He/N₂, H₂/N₂ und H₂/Ar jeweils nach Wechsel des Gaspaars und damit folgender Neubefüllung über der Spüldauer aufgetragen. Die Volumenströme \dot{V}_{Mess} sind auf den Volumenstrom mit der längsten Spüldauer normiert und durch ausgefüllte Markierungen gekennzeichnet. Sie sind der linken Ordinate zugeordnet. Die verschiedenen Gaspaare sind aufgrund der normierten Darstellungsweise nicht durch unterschiedliche Markierungen gekennzeichnet.

Die Messungen wurden für die drei verschiedenen Probenhaltevorrichtungen zur Messung von Pellets (S4073-D1), Kathodenschichten (Z4073-2a) und Anodensubstraten (S4073-A) durchgeführt. Die maximale Spüldauer betrug bei dem Aufbau mit Probenhalter für die Kathodenschichten 10 min. Da schon ab 2 Minuten die Änderung des Volumenstroms kleiner als 1 % war, wurde für die Messung von Pellets und Anodensubstraten die maximale Spüldauer auf 5 Minuten reduziert.

Durch nicht ausgefüllte Markierungen ist die relative Änderung der Volumenströme bezogen auf den Volumenstrom mit der längsten Spüldauer im unteren Bereich des Diagramms und der rechten Ordinate zugehörig aufgetragen. Ab einer Spüldauer von 3 Minuten sind alle

relativen Änderungen kleiner als 1 %. Diese Spüldauer wird daher zur Durchführung der Experimente gewählt.

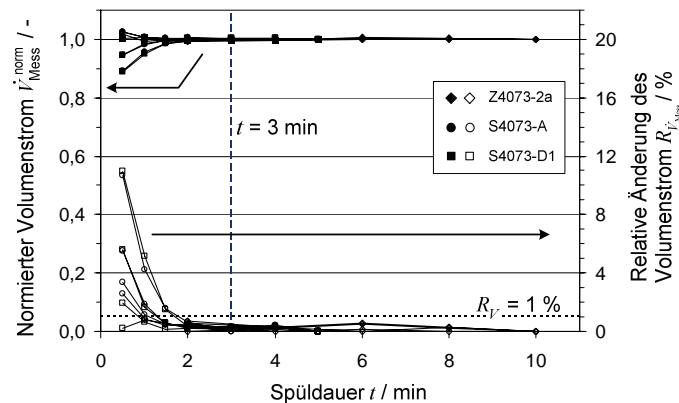


Abbildung 10-1: Bestimmung der Spülraten des Diffusionsexperiments.

10.2.2 Bestimmung des Volumenstroms bei Start der Messung

Der gesuchte Volumenstrom $\dot{V}_{\text{Mess}} (t = 0 \text{ s})$ zu Beginn der Messung wird durch Extrapolation des gemessenen Volumenstroms $\dot{V}_{\text{Mess}} (t)$ auf den Zeitpunkt $t = 0 \text{ s}$ bestimmt. Der gemessene Volumenstrom $\dot{V}_{\text{Mess}} (t)$ wird durch eine lineare Regression abgebildet. $\dot{V}_{\text{Mess}} (t = 0 \text{ s})$ wird im folgenden wie auch in der restlichen Arbeit mit $\dot{V}_{\text{Mess}} (t = 0 \text{ s}) \equiv \dot{V}_{\text{Mess}}$ geschrieben.

Beispielhaft ist ein gemessener, zeitlicher Verlauf des Volumenstroms $\dot{V}_{\text{Mess}} (t)$ und die zugehörige lineare Regression in Abbildung 10-2 dargestellt. Die Kammern wurden hier mit den Gasen H_2 und N_2 beaufschlagt. Eine Kathodenschicht einer Standardzelle (Z4073-2a) ist der porösen Körper, aufgrund dessen sich der gemessene Volumenstrom $\dot{V}_{\text{Mess}} (t)$ einstellt.

Der Durchflussmesser (DM), gezeigt in Abbildung 3-4 a) auf Seite 37, zeigt den Volumenstrom $\dot{V}_{\text{Mess}} (t)$, welcher erst bei Umstellung von Spül- auf Messbetrieb zum Zeitpunkt $t = 0 \text{ s}$ durch den Durchflussmesser geleitet wird, bauartbedingt erst zeitlich verzögert richtig an. Dieser Bereich ist in Abbildung 10-2 grau unterlegt. Das Messsignal wird erst ab dem Zeitpunkt $t_A = 25 \text{ s}$ zur Bestimmung des Volumenstroms benutzt. Das Ende des Regressionsintervalls wird zu $t_E = 120 \text{ s}$ gewählt. Die Unabhängigkeit der extrapolierten Größe \dot{V}_{Mess} von dieser Wahl des Regressionsintervalls konnte für alle in dieser Arbeit aufgeführten Messungen im Sinne einer mittleren prozentualen Abweichung der Größe \dot{V}_{Mess} unter Variation der Zeitpunkte t_A und t_E von weniger als 1 % mit einer Standardabweichung ebenfalls kleiner als 1 % festgestellt werden; die Zeitpunkte t_A wurden hierbei in 5 s-Schritten bis max 45 s nach hinten verschoben, die Zeitpunkte t_E in 5s-Schritten bis maximal 100 s nach vorne gezogen.

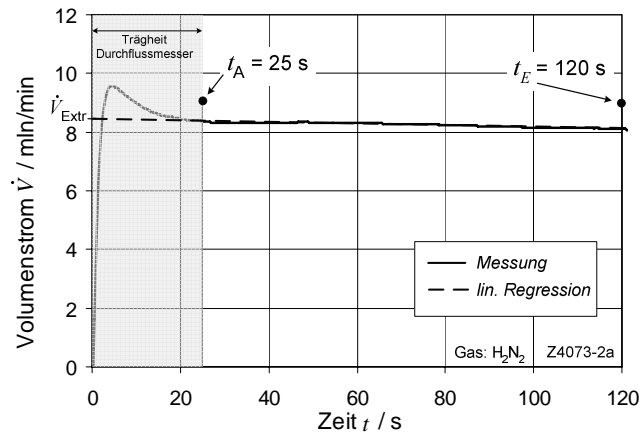


Abbildung 10-2: Extrapolation des gemessenen Volumenstroms \dot{V}_{Mess} auf den Zeitpunkt $t = 0$ s.

Eine exponentielle Regression der Form $\dot{V}_{\text{Mess}}(t) = A \cdot \exp(-B \cdot t)$ zeigte gegenüber der linearen Regression eine um wenige Prozentpunkte größere Abhängigkeit vom Regressionsintervall. Die Unterschiede zwischen linearer und exponentieller Regression der für die Auswertung relevanten Größe \dot{V}_{Mess} waren insgesamt aber für alle durchgeführten Messungen kleiner als 1 %.

10.2.3 Auswertung Permeationsmessung

Der gegenüber 1 abzuschätzende Term γ , aufgeführt in Gleichung (3-17) auf Seite 45, lautet:

$$\gamma = \Delta p \cdot \frac{1}{p_{\infty}} \cdot \frac{\Delta V}{2(V_O + V_U)}$$

Konfiguration Pellets: $\gamma \leq 2 \cdot 10^{-4}$

Ermittelt mit: $\Delta p_{\text{Max}} = 6000$ Pa, $p_{\text{Min}} = 100000$ Pa, $V_O = 933$ cm³, $V_U = 943$ cm³ (Volumina jeweils inklusive am Druckausgleich teilnehmenden Zuleitungsvolumen und Volumen in Druckmesser) und $\Delta V = 10$ cm³.

Konfiguration Kathodenschichten: $\gamma \leq 6 \cdot 10^{-4}$

Ermittelt mit: $\Delta p_{\text{Max}} = 6000$ Pa, $p_{\text{Min}} = 100000$ Pa, $V_O = 937$ cm³, $V_U = 970$ cm³ (Volumina jeweils inklusive am Druckausgleich teilnehmenden Zuleitungsvolumen, Volumen in Druckmesser und Freiräume der Probenhalter) und $\Delta V = 33$ cm³.

Konfiguration Substrate: $\gamma \leq 7 \cdot 10^{-4}$

Ermittelt mit: $\Delta p_{\text{Max}} = 6000$ Pa, $p_{\text{Min}} = 100000$ Pa, $V_O = 935$ cm³, $V_U = 979$ cm³ (Volumina jeweils inklusive am Druckausgleich teilnehmenden Zuleitungsvolumen, Volumen in Druckmesser und Freiräume der Probenhalter) und $\Delta V = 44$ cm³.

10.3 Modifikation des Probenhalteraufbaus

10.3.1 Bemaßungen Probenhalter

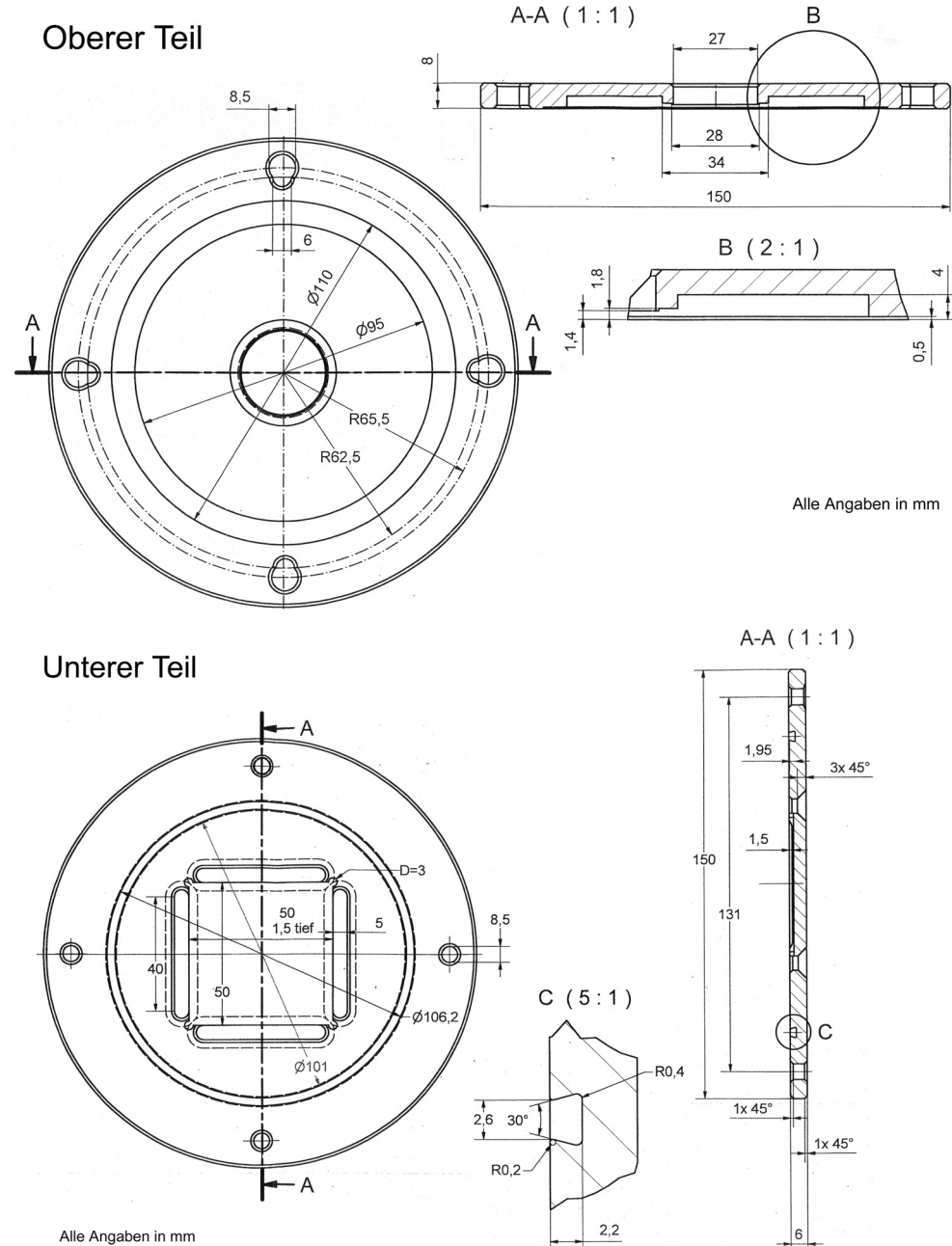


Abbildung 10-3: Bemaßung des Probenhalters zur Charakterisierung der Kathodenschichten. Oben: oberer Teil des Probenhalteraufbaus. Unten: unterer Teil des Probenhalteraufbaus.

Oberer Teil

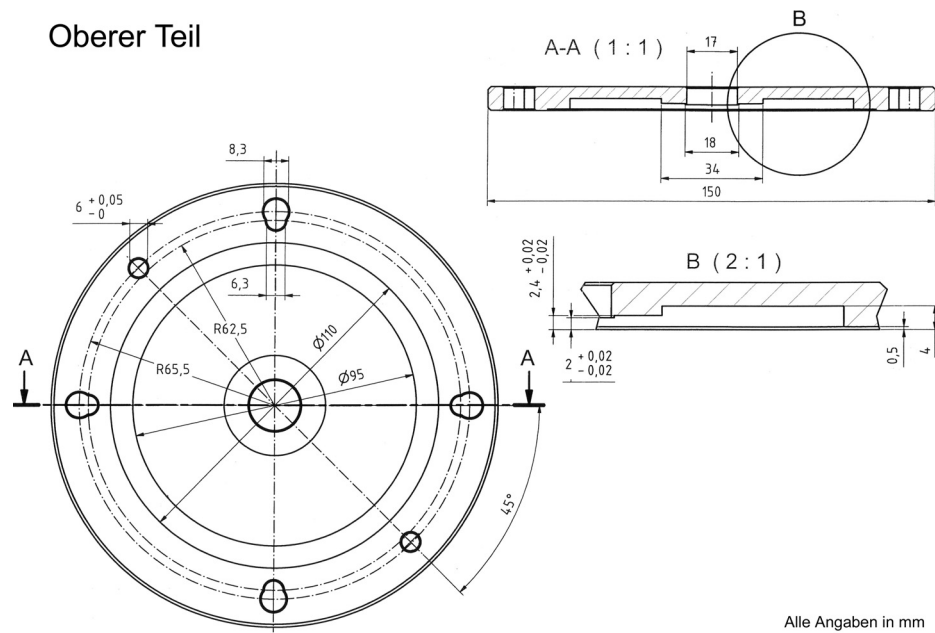


Abbildung 10-4: Bemaßung des oberen Teils des Probenhalters zur Charakterisierung der Anodensubstrate. Der untere Teil des Probenhalters zur Charakterisierung von Anodensubstraten und Kathodenschichten ist identisch und in Abbildung 10-3 gezeigt.

10.3.2 Stauchungskurven der Dichtungen

In Abbildung 10-5 sind die Stauchungskurven der bei den Experimenten eingesetzten Dichtungen gezeigt. Auf der linken Seite sind Stauchungskurven der drei Dichtungen dargestellt, welche bei der Charakterisierung der Kathodenschichten verwendet wurden. Die Dichtungen besitzen nominal die Radien $r_i = 14$ mm, $r_a = 15$ mm und einer Dicke von $d_D = 1$ mm. Die Härte beträgt 60 Shore A.

Auf der rechten Seite ist die Stauchungskurve der selbstgestanzten Dichtung gezeigt, welche bei der Charakterisierung der Anodenschichten verwendet wurde. Die Dichtung besitzt nominal die Radien $r_i = 9$ mm, $r_a = 11$ mm und eine Dicke von $d_D = 2$ mm. Die Härte beträgt 50 Shore A. Aufgrund des weicheren Materials und der manuellen Stanzung besitzt die Dichtung einen konischen Verlauf der Wände entlang der Stanzfläche. Aus diesem Grund weichen innerer und äußerer Radius der untersuchten und in dem Experiment der Anodenfläche zugewandten Seite stärker von den nominellen Werten ab. Aufgrund einer unregelmäßigen Verformung bei einer Stauchung von $r_s = 0,4$ sind nur Stauchungen bis $r_s = 0,3$ gezeigt.

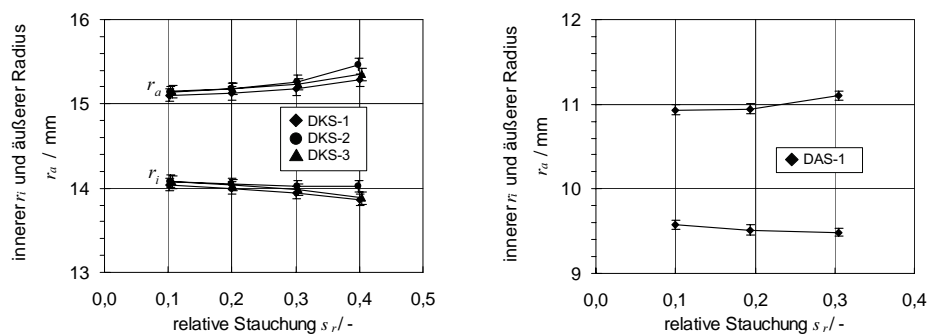


Abbildung 10-5: Stauchungskurven der verwendeten Dichtungen. Links: Vermessung Kathodenschichten. Rechts: Vermessung Anodensubstrate.

10.3.3 Verzerrung der Aufnahmen der Dichtungen

Die Stärke der Bildfeldwölbung kann anhand der linken Seite von Abbildung 10-6 eingeschätzt werden. Gezeigt ist eine Aufnahme eines Millimeterpapiers, das unter gleichen Bedingungen wie die gestauchten Dichtungen aufgenommen wurde.

Um die Bildfeldwölbung einzuschätzen, wird zunächst in der Mitte der Aufnahme die Größe eines Millimeters anhand von Hilfslinien (I: klein-gestrichelt) ermittelt und der Ursprung bestimmt. Hierbei wurde über 6 Kästchen jeweils in x- und y-Richtung gemittelt. Von diesem Ursprung aus und in einer Entfernung, die dem 15fachen der Länge des vorher gemittelten Millimeters entspricht, werden wiederum Hilfslinien (II: groß-gestrichelt) gezeichnet. Die Hilfslinien (II) decken sich im Rahmen der Unschärfe der Striche des Millimeterpapiers mit letzteren. Diese Unschärfe wird bei der Bestimmung der Größe L_{Milli} bereits erfasst.

Rechts in der Abbildung 10-6 ist eine Testaufnahme im Supernahbereich der Kamera gezeigt. Eine deutliche Bildfeldwölbung ist erkennbar.

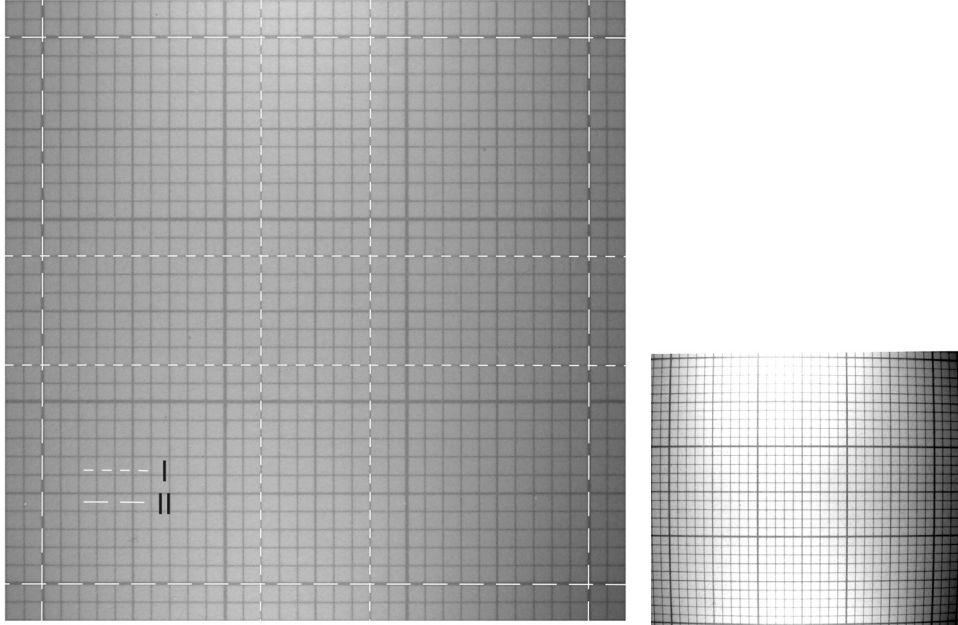


Abbildung 10-6: Aufnahme eines Millimeterpapiers zur Untersuchung der Aufnahmen der Dichtungen auf Bildfeldwölbung. Links: Aufnahme im Nahbereich der Kamera. Rechts: Testaufnahme im Supernahbereich der Kamera.

10.4 Numerische Berechnung des Transports

10.4.1 Verifizierung des numerischen Lösungsverfahrens

Die Implementierung der Bestimmungsgleichung des diffusiven Transports (2-34) wird anhand der analytischen Lösung, Gleichung (3-7), verifiziert. Integration der molaren Flussdichte N_A^{Diff} über die Oberfläche des Pellets ergibt für den molaren Fluss W_A^{Diff} :

$$W_A^{Diff} = \frac{A^{Pellet}}{L} \alpha_A c_T \psi D_{AB}^m \ln \left[\frac{1 + \frac{D_{AB}^m}{D_A^K}}{1 - \alpha_A + \frac{D_{AB}^m}{D_A^K}} \right], \text{ mit} \quad (10-4)$$

$$A^{Pellet} = \pi (r^{Pellet})^2 \quad (10-5)$$

A^{Pellet} ist die Oberfläche der zylinderförmigen Pellets. Die Randbedingungen entsprechen denjenigen in Abschnitt 3.1.2.

Die Implementierung der Bestimmungsgleichung des permeativen Transports (2-37) wird anhand der analytischen Lösung (3-14) verifiziert. Integration der molaren Flussdichte N_A^{Perm} über die Oberfläche des Pellets ergibt für den molaren Fluss W_A^{Perm} :

$$W^{Perm} = \frac{A_{Pellet}}{L} \frac{1}{RT} B(\bar{p}) \Delta p, \text{ mit} \quad (10-6)$$

$$B(\bar{p}) = \Psi D^K + \frac{\Psi <r^2>}{8\eta} \bar{p} \quad (10-7)$$

\bar{p} ist der mittlere Druck in dem Pellet. Die Verifizierung wurde anhand des Gasgemisches H_2/N_2 für die Diffusion und H_2 für die Permeation durchgeführt. Ferner wurden Standardbedingungen für Druck ($p = 101325$ Pa) und Temperatur ($T = 298,15$ K) angenommen. Als Transportparameter wurden $\psi = 0,1$, $<r> = 1\mu m$ und $<r^2> = 1(\mu m)^2$ gewählt. Schon bei der kleinsten wählbaren Diskretisierung von 480 Elementen waren die numerischen Lösungen von Diffusion und Permeation bis auf $6,7 \cdot 10^{-7} \%$ beziehungsweise $2,1 \cdot 10^{-5} \%$ der analytischen Lösung angenähert. Aufgrund der einfachen Geometrie der Pellets zeigte sich bei weiterer Verfeinerung des Netzes keine weitere Konvergenz.

10.4.2 Berechnung des Diskretisierungsfehlers

In Abbildung 10-7 ist die Ermittlung der extrapolierten, prozentualen Änderung der Flüsse R^{Diskr} bei einer Verfeinerung des Rechengitters dargestellt:

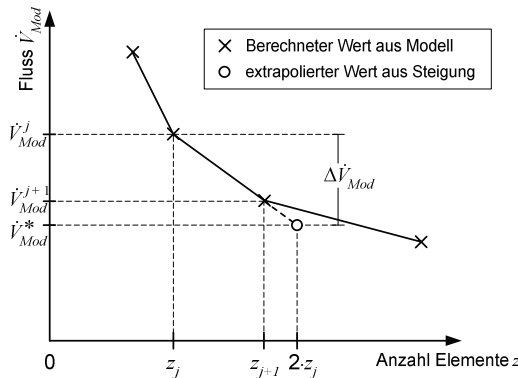


Abbildung 10-7: Ermittlung der extrapolierten prozentualen Änderung R^{Diskr} zwischen zwei Diskretisierungsstufen j und $(j+1)$ für eine Verdopplung der Anzahl Elemente.

Die adaptive Netzverfeinerung erhöht die Anzahl Elemente von z_j auf z_{j+1} . Dabei ändern sich die Flüsse von \dot{V}_{Mod}^j auf \dot{V}_{Mod}^{j+1} . Mit Hilfe der Steigung zwischen den Punkten $(z_j | \dot{V}_{Mod}^j)$ und $(z_{j+1} | \dot{V}_{Mod}^{j+1})$ wird die Änderung $\Delta \dot{V}_{Mod}^*$ extrapoliert, um die sich der Fluss w_j bei einer Verdopplung der Anzahl Elemente von z_j auf $2 \cdot z_j$ auf den Fluss \dot{V}_{Mod}^* erhöht: $\Delta \dot{V}_{Mod}^* = z_j \cdot (\dot{V}_{Mod}^{j+1} - \dot{V}_{Mod}^j) / (z_{j+1} - z_j)$. Die extrapolierte, prozentuale Änderung R^{Diskr} der Flüsse bei einer Verdopplung der Anzahl Elemente ist somit bezogen auf den Fluss \dot{V}_{Mod}^j .

$$R_j^{Disk} = 100 \cdot \frac{\Delta \dot{V}_{Mod}^*}{\dot{V}_{Mod}^j} = 100 \cdot z_j \cdot \frac{\dot{V}_{Mod}^{j+1} - \dot{V}_{Mod}^j}{z_{j+1} - z_j} \cdot \frac{1}{\dot{V}_{Mod}^j} \quad (10-8)$$

Aufgrund der Krümmung der Kurve der konvergierenden Fluss-Werte w stellt diese Extrapolation eine konservative Abschätzung der prozentualen Änderung der Flüsse w dar. Die tatsächliche Änderung des Flusses bei Verdopplung der Elemente liegt unter der abgeschätzten Änderung.

10.4.3 Diffusion: Vernachlässigung Freiraum

Der prozentuale Fehler $R_{Modell}^{ohne Frm}$ des Volumenstroms bei Vernachlässigung des Transports in den Freiräumen des Probenhalters ist in Abbildung 10-8 gezeigt. Der Fehler wurde durch Vergleich des in Abschnitt 5.3.1 erläuterten, zweideimensionalen Modells berechnet, bei dem einmal zusätzlich die Freiräume vernachlässigt wurden. Die Indizierung 'ohne Frm' bezeichnet diese Variante:

$$R_{Modell}^{ohne Frm} = 100 \cdot \frac{\dot{V}_{Mod} - \dot{V}_{Mod}^{ohne Frm}}{\dot{V}_{Mod}} \quad (10-9)$$

Auf der linken Seite ist der prozentuale Fehler $R_{Modell}^{ohne Frm}$ für Kathodenschichtmessungen gezeigt. Der Fehler ist über den Transportparametern $\langle r \rangle$ und ψ aufgetragen. Die Schichtdicke der Kathode beträgt $d_K = 70 \mu m$. Mit höherer Durchlässigkeit der Schicht nimmt der Fehler $R_{Modell}^{ohne Frm}$ aufgrund höherer, relativer Anteile des Transportwiderstands in den nicht abgebildeten Freiräumen zu. Für den Fall geringer Durchlässigkeit sind die Anteile des Transportwiderstands in den Freiräumen vernachlässigbar. R geht dann gegen Null Prozent. Für eine poröse Schicht, die hinreichend großen Transport von Gase ermöglichen soll, sind Werte von $\psi > 0,1$ und $\langle r \rangle > 1 \mu m$ zu erwarten. Der auf diese Weise aufgespannte Parameteraum ist für die zugehörigen Werte von R durch Pfeile angedeutet. $R_{Modell}^{ohne Frm}$ liegt für diesen Bereich zwischen 7 % und 44 %.

Auf der rechten Seite ist der Fehler $R_{Modell}^{ohne Frm}$ für Anodenschichtmessungen gezeigt. Die Dicke der Anodenschicht beträgt zu $d_A = 1,55 mm$. Es ergeben sich bei Annahme der Parameter von $\psi > 0,1$ und $\langle r \rangle > 1 \mu m$ Abbildungsfehler von $R = 30 \%$ bis 160% .

Die größeren Abbildungsfehler bei den Anodenschichten sind in dem größeren Verhältnis von Schichtdicke $d_A = 1,55 mm$ zu Auflagelänge $l_D = 2 mm$ von $d_A/l_D \approx 0,78$ gegenüber dem entsprechenden Verhältnis bei den Kathodenschichten von $d_K/l_D = 0,07 mm/1 mm \approx 0,070$ begründet. Ein nur um den Faktor 2 verlängerter Pfad unterhalb der Dichtung steht bei der Anodenschicht eine um den Faktor 22 vergrößerte Schichtdicke entgegen. Dies führt insgesamt zu geringerem Widerstand beim Transport in der Anodenschicht gegenüber den Freiräumen als bei dem Aufbau der Kathodenschichtmessungen. Fehler größer als 100% können sich ergeben, weil der Fluss \dot{V}_{Mod} aufgrund der Berücksichtigung der widerstands-behafteten Freiräume kleiner ist als der Fluss \dot{V}_{Mod} ohne Berücksichtigung der Freiräume.

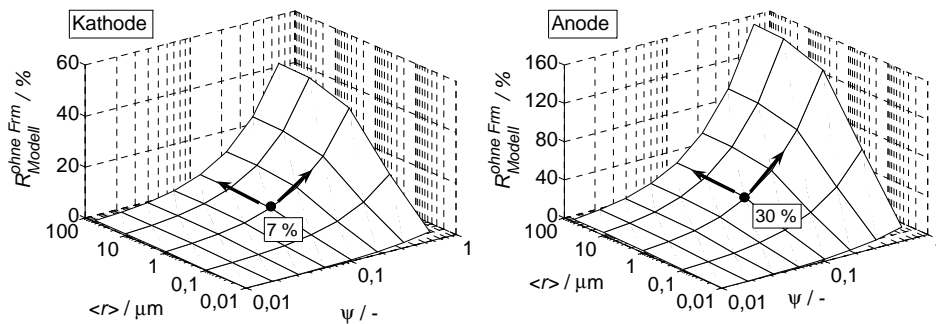


Abbildung 10-8: Prozentualer Berechnungsfehler $R_{\text{ohne Fm}} / R_{\text{Modell}}$ des diffusiven Volumenstroms bei Vernachlässigung des Transports in den Freiräumen des Probenhalters. Links: Kathodenschichten. Rechts: Anodenschichten

10.4.4 Abbildungsfehler

Eine Aufsicht auf die untere Probenhalterhälfte mit eingebetteter Zelle ist auf der linken Seite in Abbildung 10-9 a) gezeigt. Die quadratische Form der Zelle bedingt die nicht rotationssymmetrischen Anteile in der unteren Hälfte des Probenhalters. Die obere Hälfte des Probenhalters ist vollständig rotationssymmetrisch. Der gesamte Probenhalteraufbau besitzt somit die eingezeichneten Achsen der Spiegelsymmetrie. Aufgrund dieser Spiegelsymmetrien ist zur Berechnung des Gastransports in einem abbildungsgetreuen Modell nur ein Achtel des Probenhalteraufbaus zu modellieren. Dieses Achtel ist grau unterlegt angezeigt. Diese Symmetrieüberlegungen gelten für das Modell des Probenhalters sowohl für Kathoden- als auch Anodenschichtmessungen.

Die Molenbruchverteilung y_{H_2} des diffusiven Transports unter Berücksichtigung der Freiräume ist für das vereinfachte zweidimensionale und das abbildungsgetreue dreidimensionale Modell beispielhaft anhand einer 1mm dicken Kathodenschicht auf der rechten Seite der Abbildung 10-9 c) dargestellt. Dargestellt ist das Gaspaar H_2/N_2 , die Transportparameter sind $\langle r \rangle = 1 \mu\text{m}$ und $\psi = 0,1$. Der Konzentrationsabfall findet in dem Bereich der Kathodenschicht unterhalb der Dichtung statt. Die mit dem abbildungsgetreuen Modell berechneten Volumenströme werden mit $\dot{V}_{\text{Mod}}^{3\text{D}}$ bezeichnet.

Das vereinfachte zweidimensionale und das abbildungsgetreue dreidimensionale Modell ohne Berücksichtigung der Freiräume ist beispielhaft anhand der Druckverteilung des Gases p_{H_2} des Gases H_2 für eine 1,6 mm dicke Anodenschicht in der unteren Hälfte der Abbildung 10-9 c) dargestellt. Der Druckabfall findet unterhalb der Dichtung statt.

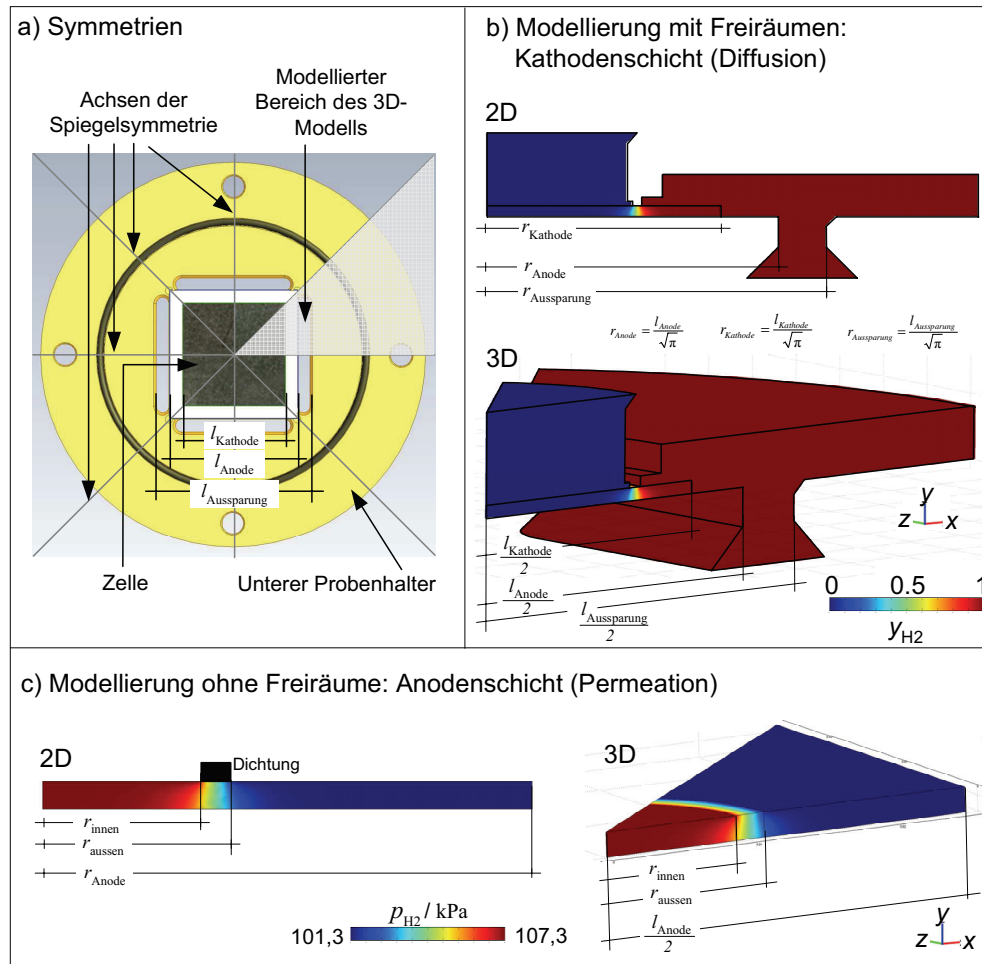


Abbildung 10-9: Abbildungsgetreue Modelle des Probenhalteraufbaus. a) Symmetrien des Probenhalteraufbaus. b) Modelle mit Berücksichtigung der Freiräume: vereinfachtes zylindersymmetrisches zweidimensionales und abbildungsgetreues dreidimensionales Modell (Beispiel: Kathodenschichtmessungen) c) Modelle ohne Berücksichtigung der Freiräume: vereinfachtes, zylindersymmetrisches, zweidimensionales und abbildungsgetreues dreidimensionales Modell der Anodenschichtmessungen (Beispiel Anodenschicht).

10.4.5 Ermittlung des Parameterraums der Transportparameter

Der Parameterraum der Transportparameter ψ und $\langle r \rangle$ zur Verifikation der vereinfachten Beschreibung der Geometrie für den diffusiven Transport wurde zum einen anhand von bereits ermittelten Werten der Transportparameter $\langle r \rangle$ und ψ festgelegt, zum anderen anhand von Porenradien r aus Porenradienverteilungen.

Die Werte der Transportparameter ψ und $\langle r \rangle$ wurden aus Diffusions- und Permeationsmessungen entnommen. Diese wurden an Kathodensubstraten (KS1 [7]) und Anodensubstraten mit Anodenfunktionsschicht (AS1+AFS1, siehe Tabelle 10-4) durchgeführt.

Die Porenradien aus Porenradienverteilungen wurden anhand von Bildauswertungen von Schliffbildaufnahmen ermittelt. Diese wurden an Kathodenfunktionsschichten (KFS2 [1]), Anodensubstraten (AS2 [62]) und Anodenfunktionsschichten (AFS3 [63]) ermittelt.

Die Bereiche der Literaturwerte von ψ und für den mittleren Porenradius $\langle r \rangle$ beziehungsweise Porenradius r sind in den Abbildungen dargestellt. Anhand dieser Abbildungen wurde für den mittleren Porenradius $\langle r \rangle$ ein Bereich von $0,01\mu\text{m} - 56\mu\text{m}$ festgelegt. Der Wert von $56\mu\text{m}^{(16)}$ wurde als obere Grenze festgelegt, da die Dicken der Kathodenschichten circa $60 - 80\mu\text{m}$ betragen und somit größere Porenradien physikalisch nicht sinnvoll sind.

Für den Parameter ψ wurde ein Bereich von $0,01 - 0,56$ bestimmt. Werte von ψ kleiner als $0,01$ sind nicht von Interesse für technische Anwendungen. Der Wert von $0,56^{16}$ entspricht bei einem unteren Grenzwert für die Tortuosität τ von ungefähr zwei einer 100% porösen Proben und deckt somit den oberen Grenzfall bezüglich der Porosität ab.

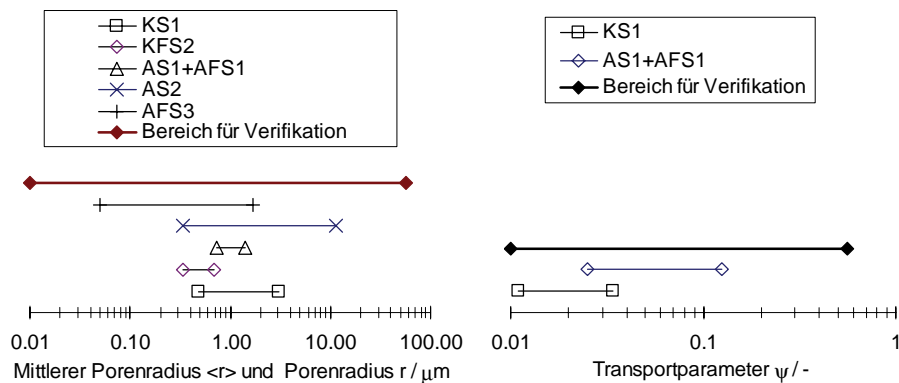


Abbildung 10-10: Ermittlung des Parameterraums für die Transportparameter $\langle r \rangle$ und ψ . Links: Mittlerer Porenradius $\langle r \rangle$ und Porenradius r . Rechts: Transportparameter ψ

Tabelle 10-4: Werte der Transportparameter $\langle r \rangle$ und ψ ermittelt an Anodensubstraten mit aufgetragener Funktionsschicht (AS1+AFS1)

Zelle	oxidiert		reduziert	
	$\langle r \rangle$	ψ	$\langle r \rangle$	ψ
1869 Z1	1030,0	0,036	1322,0	0,115
1869 Z2	745,0	0,033	1435,0	0,124
1869 Z2a	740,0	0,025	-	-
1870 Z5	-	-	1313,0	0,124
1870 Z6	-	-	1319,0	0,120

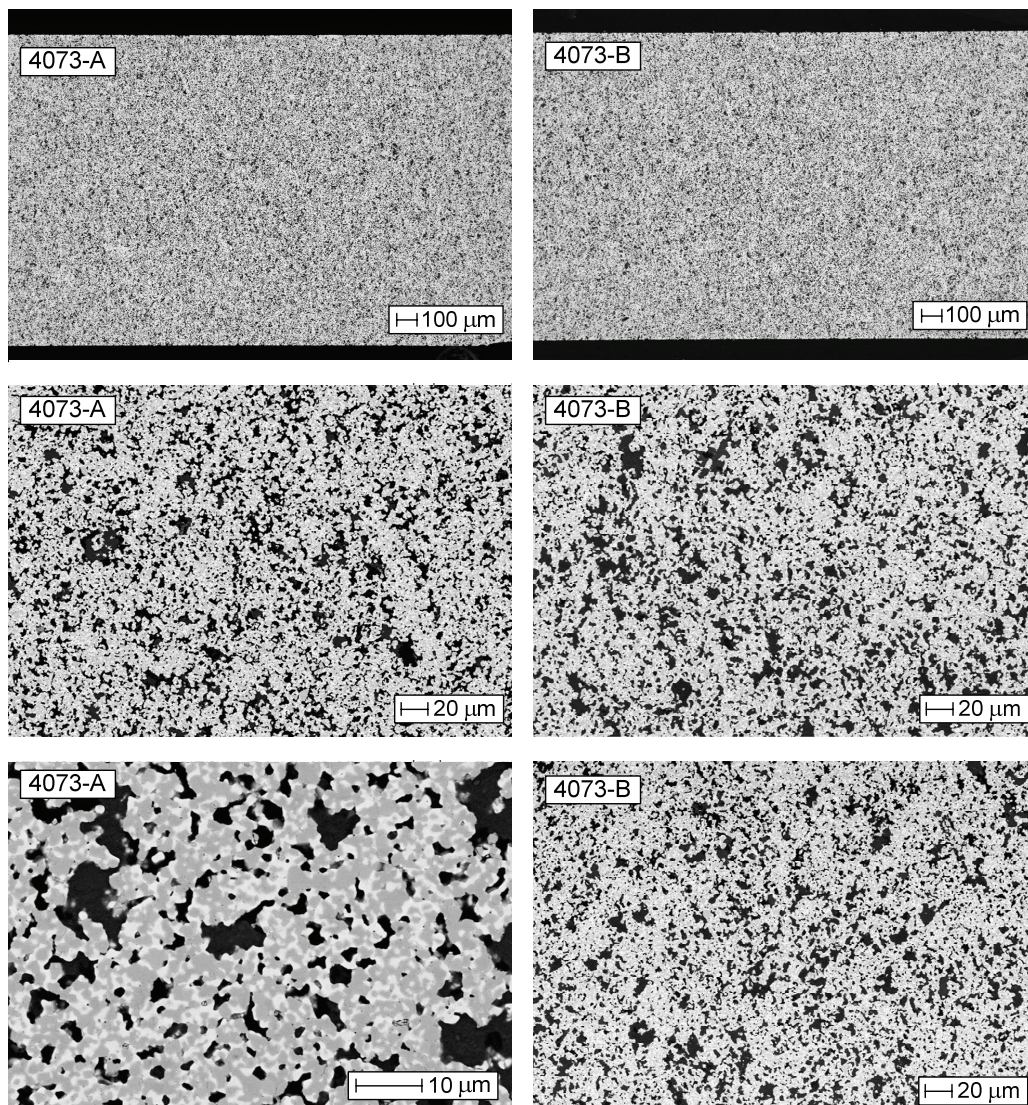
¹⁶ Die Punkte im Parameterraum von $\langle r \rangle$ und ψ werden in der Form 10^x beschrieben. Der Wert 56 ist gleich $=10^{1,75}$. Der Wert 0,56 ist gleich $10^{-0,25}$. Der Exponent x wurde in Schrittwerten von 0,25 variiert.

10.4.6 Koeffizienten Druckverlust Probenhalter

$k^{\text{Frm}} / \text{mbar} \cdot \text{min} / \text{mln}$	Probenhalter Kathodenschicht	Probenhalter Andodenschicht
H ₂	$9,44 \cdot 10^{-5}$	$7,63 \cdot 10^{-5}$
He	$1,89 \cdot 10^{-4}$	$1,57 \cdot 10^{-4}$
N ₂	$1,63 \cdot 10^{-4}$	$1,41 \cdot 10^{-4}$

10.5 Bewertung und Einsatz des modifizierten Verfahrens

10.5.1 Querschliffe von Anodensubstraten



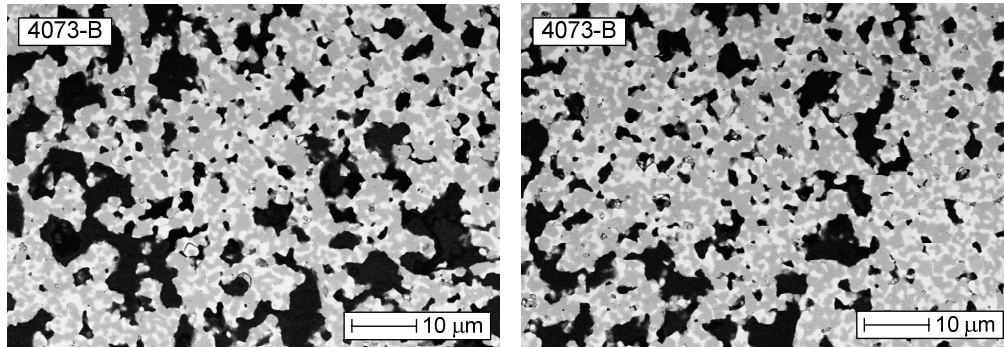


Abbildung 10-11: Querschliffe von Anodensubstraten (NZ40) der Proben 4073-A und 4073-B

10.5.2 Standardkathodenschichten: Ergebnisse Einzelmessungen

Zellen	4237	4430	4432	4441	4442	4444
$\langle r \rangle \Psi_{\text{Perm}} / \mu\text{m}$	0,235	0,231	0,223	0,220	0,240	0,253
$\langle r^2 \rangle \Psi_{\text{Perm}} / (\mu\text{m})^2$	0,183	0,182	0,184	0,190	0,181	0,206
Mit Freiräumen						
$\Psi_{\text{Komb}} / -$	0,272	0,267	0,281	0,265	0,286	0,290
$\langle r \rangle_{\text{Komb}} / \mu\text{m}$	0,863	0,864	0,794	0,831	0,839	0,871
$\langle r^2 \rangle_{\text{Komb}} / (\mu\text{m})^2$	0,673	0,683	0,656	0,717	0,633	0,709
Ohne Freiräume						
$\Psi_{\text{Komb}} / -$	0,228	0,226	0,236	0,225	0,240	0,242
$\langle r \rangle_{\text{Komb}} / \mu\text{m}$	1,028	1,023	0,946	0,982	0,997	1,044
$\langle r^2 \rangle_{\text{Komb}} / (\mu\text{m})^2$	0,801	0,809	0,781	0,847	0,752	0,850

10.5.3 Variation der Sintertemperatur: Ergebnisse Einzelmessungen

1.Reihe						
Sintertemperatur / °C	1060	1080	1100	1120	1140	1200
Zellen	5669	5475	5674	5677	5541	5924
$\langle r \rangle \Psi_{\text{Perm}} / \mu\text{m}$	0,235	0,241	0,265	0,271	0,277	0,377
$\langle r^2 \rangle \Psi_{\text{Perm}} / (\mu\text{m})^2$	0,186	0,182	0,196	0,217	0,233	0,466
Mit Freiräumen						
$\Psi_{\text{Komb}} / -$	0,311	0,301	0,325	0,312	0,316	0,318
$\langle r \rangle_{\text{Komb}} / \mu\text{m}$	0,756	0,800	0,817	0,869	0,875	1,186
$\langle r^2 \rangle_{\text{Komb}} / (\mu\text{m})^2$	0,597	0,606	0,604	0,697	0,738	1,467
Ohne Freiräume						
$\Psi_{\text{Komb}} / -$	0,260	0,250	0,269	0,260	0,262	0,266
$\langle r \rangle_{\text{Komb}} / \mu\text{m}$	0,905	0,961	0,987	1,044	1,056	1,415
$\langle r^2 \rangle_{\text{Komb}} / (\mu\text{m})^2$	0,714	0,728	0,730	0,837	0,891	1,752

2.Reihe						
Sintertemperatur / °C	1060	1080	1100	1120	1140	1200
Zellen	5680	5651	5535	5474	5659	5877
$\langle r \rangle \Psi_{\text{Perm}} / \mu\text{m}$	0,233	0,239	0,255	0,273	0,303	0,369
$\langle r^2 \rangle \Psi_{\text{Perm}} / (\mu\text{m})^2$	0,177	0,178	0,198	0,220	0,247	0,489
Mit Freiräumen						
$\Psi_{\text{Komb}} / -$	0,304	0,308	0,310	0,319	0,324	0,328
$\langle r \rangle_{\text{Komb}} / \mu\text{m}$	0,765	0,776	0,822	0,857	0,935	1,125
$\langle r^2 \rangle_{\text{Komb}} / (\mu\text{m})^2$	0,583	0,578	0,640	0,690	0,762	1,492
Ohne Freiräume						
$\Psi_{\text{Komb}} / -$	0,254	0,256	0,258	0,265	0,268	0,273
$\langle r \rangle_{\text{Komb}} / \mu\text{m}$	0,917	0,934	0,988	1,032	1,128	1,351
$\langle r^2 \rangle_{\text{Komb}} / (\mu\text{m})^2$	0,699	0,695	0,769	0,831	0,920	1,791

DANKSAGUNG

Die vorliegende Dissertation ist im Rahmen meiner Tätigkeit als Doktorand am Institut für Energietechnik (IEF-3) des Forschungszentrum Jülich entstanden.

Bei meinem Doktorvater und Institutsleiter des IEF-3 Herrn Prof. Dr.-Ing. Detlef Stolten bedanke ich mich für die Förderung, Unterstützung und stets sehr gute Betreuung meiner Arbeit.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. Hans-Josef Allelein und Herrn Prof. Dr.-Ing. Michael Modigell von der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen danke ich für die Übernahme des Koreferats beziehungsweise des Prüfungsvorsitzes.

Ein großer Dank gebührt meinem Betreuer Dr. Andreas Gubner und meinem Abteilungsleiter Dr. Bert de Haart. Sie standen mir stets mit fachlicher Kompetenz und vielen Anregungen zur Seite. Ihre Erfahrung und Unterstützung haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Ganz herzlich möchte ich auch allen Kollegen der Abteilung Hochtemperaturbrennstoffzelle für ihre große Hilfsbereitschaft und die angenehme Atmosphäre danken. Mein besonderer Dank gilt Herrn Richard Rommerskirchen für die sehr gute Zusammenarbeit und die technische Umsetzung der Laborarbeiten. Weiterhin danke ich ihm und Frau Britta Bär sehr für die Durchführung vieler Messreihen der Transportmessungen. Claudia Tropartz, Dr. Vincent Haanappel, Dr. Ico Vinke und Dieter Froning gilt für ihre stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft ebenso mein herzlicher Dank.

Weiterhin danke ich Herrn Dipl.-Ing. Josef Mertens vom Institut für Energietechnik-1 (IEF-1) für seine Anregungen und die Herstellung der Testzellen der SOFC, sowie Herrn Dr. Robert Mücke, ebenfalls IEF-1, für die Unterstützung bei der Untersuchung der Kathodenoberflächen. Herrn Dr. Bernhard Steffen vom Jülich Supercomputing Centre danke ich für die Hilfe bei Problemen mathematischer Art.

Mit Thinh Nguyen-Xuan habe ich sehr gern das Büro geteilt. Meinen Promotionskollegen Matthias Finkenrath, Matthias Gebert, Martin Müller, Thinh Nguyen-Xuan, Marcus Nölke, Remzi Can Samsun, Carola Schlumbohm, Markus Stähler, Jan Stalling, Johannes Werhahn und Thorsten Wüster danke ich für die schöne gemeinsame Zeit und die gegenseitige Hilfe.

Von meiner Familie habe ich wie auch in den Jahren zuvor immer sehr große Unterstützung und Hilfsbereitschaft erfahren. Dafür möchte ich mich von ganzem Herzen bedanken. Ebenso danke ich meinen Freunden, die mir ebenfalls wie in den Jahren zuvor mit großer Hilfsbereitschaft zur Seite standen.

1. **Einsatz von multispektralen Satellitenbilddaten in der Wasserhaushalts- und Stoffstrommodellierung – dargestellt am Beispiel des Rureinzugsgebietes**
von C. Montzka (2008), XX, 238 Seiten
ISBN: 978-3-89336-508-1
2. **Ozone Production in the Atmosphere Simulation Chamber SAPHIR**
by C. A. Richter (2008), XIV, 147 pages
ISBN: 978-3-89336-513-5
3. **Entwicklung neuer Schutz- und Kontaktierungsschichten für Hochtemperatur-Brennstoffzellen**
von T. Kiefer (2008), 138 Seiten
ISBN: 978-3-89336-514-2
4. **Optimierung der Reflektivität keramischer Wärmedämmschichten aus Yttrium-teilstabilisiertem Zirkoniumdioxid für den Einsatz auf metallischen Komponenten in Gasturbinen**
von A. Stuke (2008), X, 201 Seiten
ISBN: 978-3-89336-515-9
5. **Lichtstreuende Oberflächen, Schichten und Schichtsysteme zur Verbesserung der Lichteinkopplung in Silizium-Dünnschichtsolarzellen**
von M. Berginski (2008), XV, 171 Seiten
ISBN: 978-3-89336-516-6
6. **Politiksznarien für den Klimaschutz IV – Szenarien bis 2030**
hrsg.von P. Markewitz, F. Chr. Matthes (2008), 376 Seiten
ISBN 978-3-89336-518-0
7. **Untersuchungen zum Verschmutzungsverhalten rheinischer Braunkohlen in Kohledampferzeugern**
von A. Schlüter (2008), 164 Seiten
ISBN 978-3-89336-524-1
8. **Inorganic Microporous Membranes for Gas Separation in Fossil Fuel Power Plants**
by G. van der Donk (2008), VI, 120 pages
ISBN: 978-3-89336-525-8
9. **Sinterung von Zirkoniumdioxid-Elektrolyten im Mehrlagenverbund der oxidkeramischen Brennstoffzelle (SOFC)**
von R. Mücke (2008), VI, 165 Seiten
ISBN: 978-3-89336-529-6
10. **Safety Considerations on Liquid Hydrogen**
by K. Verfondern (2008), VIII, 167 pages
ISBN: 978-3-89336-530-2

11. **Kerosinreformierung für Luftfahrtanwendungen**
von R. C. Samsun (2008), VII, 218 Seiten
ISBN: 978-3-89336-531-9
12. **Der 4. Deutsche Wasserstoff Congress 2008 – Tagungsband**
hrsg. von D. Stolten, B. Emonts, Th. Grube (2008), 269 Seiten
ISBN: 978-3-89336-533-3
13. **Organic matter in Late Devonian sediments as an indicator for environmental changes**
by M. Kloppisch (2008), XII, 188 pages
ISBN: 978-3-89336-534-0
14. **Entschwefelung von Mitteldestillaten für die Anwendung in mobilen Brennstoffzellen-Systemen**
von J. Latz (2008), XII, 215 Seiten
ISBN: 978-3-89336-535-7
15. **RED-IMPACT**
Impact of Partitioning, Transmutation and Waste Reduction Technologies on the Final Nuclear Waste Disposal
SYNTHESIS REPORT
ed. by W. von Lensa, R. Nabbi, M. Rossbach (2008), 178 pages
ISBN 978-3-89336-538-8
16. **Ferritic Steel Interconnectors and their Interactions with Ni Base Anodes in Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)**
by J. H. Froitzheim (2008), 169 pages
ISBN: 978-3-89336-540-1
17. **Integrated Modelling of Nutrients in Selected River Basins of Turkey**
Results of a bilateral German-Turkish Research Project
project coord. M. Karpuzcu, F. Wendland (2008), XVI, 183 pages
ISBN: 978-3-89336-541-8
18. **Isotopengeochemische Studien zur klimatischen Ausprägung der Jüngerer Dryas in terrestrischen Archiven Eurasiens**
von J. Parplies (2008), XI, 155 Seiten, Anh.
ISBN: 978-3-89336-542-5
19. **Untersuchungen zur Klimavariabilität auf dem Tibetischen Plateau - Ein Beitrag auf der Basis stabiler Kohlenstoff- und Sauerstoffisotope in Jahrringen von Bäumen waldgrenznaher Standorte**
von J. Griessinger (2008), XIII, 172 Seiten
ISBN: 978-3-89336-544-9

20. **Neutron-Irradiation + Helium Hardening & Embrittlement Modeling of 9%Cr-Steels in an Engineering Perspective (HELENA)**
by R. Chaouadi (2008), VIII, 139 pages
ISBN: 978-3-89336-545-6
21. **in Bearbeitung**
22. **Verbundvorhaben APAWAGS (AOEV und Wassergenerierung) – Teilprojekt: Brennstoffreformierung – Schlussbericht**
von R. Peters, R. C. Samsun, J. Pasel, Z. Porš, D. Stolten (2008), VI, 106 Seiten
ISBN: 978-3-89336-547-0
23. **FREEVAL**
Evaluation of a Fire Radiative Power Product derived from Meteosat 8/9 and Identification of Operational User Needs
Final Report
project coord. M. Schultz, M. Wooster (2008), 139 pages
ISBN: 978-3-89336-549-4
24. **Untersuchungen zum Alkaliverhalten unter Oxycoal-Bedingungen**
von C. Weber (2008), VII, 143, XII Seiten
ISBN: 978-3-89336-551-7
25. **Grundlegende Untersuchungen zur Freisetzung von Spurstoffen, Heißgaschemie, Korrosionsbeständigkeit keramischer Werkstoffe und Alkalirückhaltung in der Druckkohlenstaubfeuerung**
von M. Müller (2008), 207 Seiten
ISBN: 978-3-89336-552-4
26. **Analytik von ozoninduzierten phenolischen Sekundärmetaboliten in *Nicotiana tabacum* L. cv Bel W3 mittels LC-MS**
von I. Koch (2008), III, V, 153 Seiten
ISBN 978-3-89336-553-1
27. **IEF-3 Report 2009. Grundlagenforschung für die Anwendung**
(2009), ca. 230 Seiten
ISBN: 978-3-89336-554-8
28. **Influence of Composition and Processing in the Oxidation Behavior of MCrAlY-Coatings for TBC Applications**
by J. Toscano (2009), 168 pages
ISBN: 978-3-89336-556-2
29. **Modellgestützte Analyse signifikanter Phosphorbelastungen in hessischen Oberflächengewässern aus diffusen und punktuellen Quellen**
von B. Tetzlaff (2009), 149 Seiten
ISBN: 978-3-89336-557-9

30. **Nickelreaktivlot / Oxidkeramik – Fügungen als elektrisch isolierende Dichtungskonzepte für Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Stacks**
von S. Zügner (2009), 136 Seiten
ISBN: 978-3-89336-558-6
31. **Langzeitbeobachtung der Dosisbelastung der Bevölkerung in radioaktiv kontaminierten Gebieten Weißrusslands – Korma-Studie**
von H. Dederichs, J. Pillath, B. Heuel-Fabianek, P. Hill, R. Lennartz (2009),
Getr. Pag.
ISBN: 978-3-89336-532-3
32. **Herstellung von Hochtemperatur-Brennstoffzellen über physikalische Gasphasenabscheidung**
von N. Jordán Escalona (2009), 148 Seiten
ISBN: 978-3-89336-532-3
33. **Real-time Digital Control of Plasma Position and Shape on the TEXTOR Tokamak**
by M. Mitri (2009), IV, 128 pages
ISBN: 978-3-89336-567-8
34. **Freisetzung und Einbindung von Alkalimetallverbindungen in kohle-befeuerten Kombikraftwerken**
von M. Müller (2009), 155 Seiten
ISBN: 978-3-89336-568-5
35. **Kosten von Brennstoffzellensystemen auf Massenbasis in Abhängigkeit von der Absatzmenge**
von J. Werhahn (2009), 242 Seiten
ISBN: 978-3-89336-569-2
36. **Einfluss von Reoxidationszyklen auf die Betriebsfestigkeit von anodengestützten Festoxid-Brennstoffzellen**
von M. Ettler (2009), 138 Seiten
ISBN: 978-3-89336-570-8
37. **Großflächige Plasmaabscheidung von mikrokristallinem Silizium für mikromorphe Dünnschichtsolarmodule**
von T. Kilper (2009), XVII, 154 Seiten
ISBN: 978-3-89336-572-2
38. **Generalized detailed balance theory of solar cells**
by T. Kirchartz (2009), IV, 198 pages
ISBN: 978-3-89336-573-9
39. **The Influence of the Dynamic Ergodic Divertor on the Radial Electric Field at the Tokamak TEXTOR**
von J. W. Coenen (2009), xii, 122, XXVI pages
ISBN: 978-3-89336-574-6

40. **Sicherheitstechnik im Wandel Nuklearer Systeme**
von K. Nünighoff (2009), viii, 215 Seiten
ISBN: 978-3-89336-578-4
41. **Pulvermetallurgie hochporöser NiTi-Legierungen für Implantat- und Dämpfungsanwendungen**
von M. Köhl (2009), XVII, 199 Seiten
ISBN: 978-3-89336-580-7
42. **Einfluss der Bondcoatzusammensetzung und Herstellungsparameter auf die Lebensdauer von Wärmedämmschichten bei zyklischer Temperaturbelastung**
von M. Subanovic (2009), 188, VI Seiten
ISBN: 978-3-89336-582-1
43. **Oxygen Permeation and Thermo-Chemical Stability of Oxygen Permeation Membrane Materials for the Oxyfuel Process**
by A. J. Ellett (2009), 176 pages
ISBN: 978-3-89336-581-4
44. **Korrosion von polykristallinem Aluminiumoxid (PCA) durch Metalljodidschmelzen sowie deren Benetzungseigenschaften**
von S. C. Fischer (2009), 148 Seiten
ISBN: 978-3-89336-584-5
45. **IEF-3 Report 2009. Basic Research for Applications**
(2009), 217 Seiten
ISBN: 978-3-89336-585-2
46. **Verbundvorhaben ELBASYS (Elektrische Basissysteme in einem CFK-Rumpf) - Teilprojekt: Brennstoffzellenabgase zur Tankinertisierung - Schlussbericht**
von R. Peters, J. Latz, J. Pasel, R. C. Samsun, D. Stolten
(2009), xi, 202 Seiten
ISBN: 978-3-89336-587-6
47. **Aging of ¹⁴C-labeled Atrazine Residues in Soil: Location, Characterization and Biological Accessibility**
by N. D. Jablonowski (2009), IX, 104 pages
ISBN: 978-3-89336-588-3
48. **Entwicklung eines energetischen Sanierungsmodells für den europäischen Wohngebäudesektor unter dem Aspekt der Erstellung von Szenarien für Energie- und CO₂ - Einsparpotenziale bis 2030**
von P. Hansen (2009), XXII, 281 Seiten
ISBN: 978-3-89336-590-6

49. **Reduktion der Chromfreisetzung aus metallischen Interkonnektoren für Hochtemperaturbrennstoffzellen durch Schutzschichtsysteme**
von R. Trebbels (2009), iii, 135 Seiten
ISBN: 978-3-89336-591-3

50. **Bruchmechanische Untersuchung von Metall / Keramik-Verbundsystemen für die Anwendung in der Hochtemperaturbrennstoffzelle**
von B. Kuhn (2009), 118 Seiten
ISBN: 978-3-89336-592-0

51. **Wasserstoff-Emissionen und ihre Auswirkungen auf den arktischen Ozonverlust**
Risikoanalyse einer globalen Wasserstoffwirtschaft
von T. Feck (2009), 180 Seiten
ISBN: 978-3-89336-593-7

52. **Development of a new Online Method for Compound Specific Measurements of Organic Aerosols**
by T. Hohaus (2009), 156 pages
ISBN: 978-3-89336-596-8

53. **Entwicklung einer FPGA basierten Ansteuerungselektronik für Justageeinheiten im Michelson Interferometer**
von H. Nöldgen (2009), 121 Seiten
ISBN: 978-3-89336-599-9

54. **Observation – and model – based study of the extratropical UT/LS**
by A. Kunz (2010), xii, 120, xii pages
ISBN: 978-3-89336-603-3

55. **Herstellung polykristalliner Szintillatoren für die Positronen-Emissions-Tomographie (PET)**
von S. K. Karim (2010), VIII, 154 Seiten
ISBN: 978-3-89336-610-1

56. **Kombination eines Gebäudekondensators mit H₂-Rekombinatorelementen in Leichwasserreaktoren**
von S. Kelm (2010), vii, 119 Seiten
ISBN: 978-3-89336-611-8

57. **Plant Leaf Motion Estimation Using A 5D Affine Optical Flow Model**
by T. Schuchert (2010), X, 143 pages
ISBN: 978-3-89336-613-2

58. **Tracer-tracer relations as a tool for research on polar ozone loss**
by R. Müller (2010), 116 pages
ISBN: 978-3-89336-614-9

59. **Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) to Yangtze River sediments and their components**
by J. Zhang (2010), X, 109 pages
ISBN: 978-3-89336-616-3
60. **Weltweite Innovationen bei der Entwicklung von CCS-Technologien und Möglichkeiten der Nutzung und des Recyclings von CO₂**
Studie im Auftrag des BMWi
von W. Kuckshinrichs et al. (2010), X, 139 Seiten
ISBN: 978-3-89336-617-0
61. **Herstellung und Charakterisierung von sauerstoffionenleitenden Dünnschichtmembranstrukturen**
von M. Betz (2010), XII, 112 Seiten
ISBN: 978-3-89336-618-7
62. **Politiksznarien für den Klimaschutz V – auf dem Weg zum Strukturwandel, Treibhausgas-Emissionsszenarien bis zum Jahr 2030**
hrsg. von P. Hansen, F. Chr. Matthes (2010), 276 Seiten
ISBN: 978-3-89336-619-4
63. **Charakterisierung Biogener Sekundärer Organischer Aerosole mit Statistischen Methoden**
von C. Spindler (2010), iv, 163 Seiten
ISBN: 978-3-89336-622-4
64. **Stabile Algorithmen für die Magnetotomographie an Brennstoffzellen**
von M. Wannert (2010), ix, 119 Seiten
ISBN: 978-3-89336-623-1
65. **Sauerstofftransport und Degradationsverhalten von Hochtemperaturmembranen für CO₂-freie Kraftwerke**
von D. Schlehuber (2010), VII, 139 Seiten
ISBN: 978-3-89336-630-9
66. **Entwicklung und Herstellung von foliengegossenen, anodengestützten Festoxidbrennstoffzellen**
von W. Schafbauer (2010), VI, 164 Seiten
ISBN: 978-3-89336-631-6
67. **Disposal strategy of proton irradiated mercury from high power spallation sources**
by S. Chiriki (2010), xiv, 124 pages
ISBN: 978-3-89336-632-3
68. **Oxides with polyatomic anions considered as new electrolyte materials for solid oxide fuel cells (SOFCs)**
by O. H. Bin Hassan (2010), vii, 121 pages
ISBN: 978-3-89336-633-0

69. **Von der Komponente zum Stack: Entwicklung und Auslegung von HT-PEFC-Stacks der 5 kW-Klasse**
von A. Bendzulla (2010), IX, 203 Seiten
ISBN: 978-3-89336-634-7
70. **Satellitengestützte Schwerewellenmessungen in der Atmosphäre und Perspektiven einer zukünftigen ESA Mission (PREMIER)**
von S. Höfer (2010), 81 Seiten
ISBN: 978-3-89336-637-8
71. **Untersuchungen der Verhältnisse stabiler Kohlenstoffisotope in atmosphärisch relevanten VOC in Simulations- und Feldexperimenten**
von H. Spahn (2010), IV, 210 Seiten
ISBN: 978-3-89336-638-5
72. **Entwicklung und Charakterisierung eines metallischen Substrats für nanostrukturierte keramische Gastrennmembranen**
von K. Brands (2010), vii, 137 Seiten
ISBN: 978-3-89336-640-8
73. **Hybridisierung und Regelung eines mobilen Direktmethanol-Brennstoffzellen-Systems**
von J. Chr. Wilhelm (2010), 220 Seiten
ISBN: 978-3-89336-642-2
74. **Charakterisierung perowskitischer Hochtemperaturmembranen zur Sauerstoffbereitstellung für fossil gefeuerte Kraftwerksprozesse**
von S.A. Möbius (2010) III, 208 Seiten
ISBN: 978-3-89336-643-9
75. **Characterization of natural porous media by NMR and MRI techniques: High and low magnetic field studies for estimation of hydraulic properties**
by L.-R. Stingaciu (2010), 96 pages
ISBN: 978-3-89336-645-3
76. **Hydrological Characterization of a Forest Soil Using Electrical Resistivity Tomography**
by Chr. Oberdörster (2010), XXI, 151 pages
ISBN: 978-3-89336-647-7
77. **Ableitung von atomarem Sauerstoff und Wasserstoff aus Satellitendaten und deren Abhängigkeit vom solaren Zyklus**
von C. Lehmann (2010), 127 Seiten
ISBN: 978-3-89336-649-1

78. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**
Proceedings
Speeches and Plenary Talks
ed. by D. Stolten, B. Emonts (2010)
ISBN: 978-3-89336-658-3
- 78-1. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**
Proceedings
Parallel Sessions Book 1:
Fuel Cell Basics / Fuel Infrastructures
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 460 pages
ISBN: 978-3-89336-651-4
- 78-2. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**
Proceedings
Parallel Sessions Book 2:
Hydrogen Production Technologies – Part 1
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 400 pages
ISBN: 978-3-89336-652-1
- 78-3. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**
Proceedings
Parallel Sessions Book 3:
Hydrogen Production Technologies – Part 2
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 640 pages
ISBN: 978-3-89336-653-8
- 78-4. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**
Proceedings
Parallel Sessions Book 4:
Storage Systems / Policy Perspectives, Initiatives and Cooperations
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 500 pages
ISBN: 978-3-89336-654-5
- 78-5. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**
Proceedings
Parallel Sessions Book 5:
Strategic Analysis / Safety Issues / Existing and Emerging Markets
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 530 pages
ISBN: 978-3-89336-655-2
- 78-6. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**
Proceedings
Parallel Sessions Book 6:
Stationary Applications / Transportation Applications
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 330 pages
ISBN: 978-3-89336-656-9

78 Set (complete book series)

**18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010
Proceedings**

ed. by D. Stolten, T. Grube, B. Emonts (2010)

ISBN: 978-3-89336-657-6

**79. Ultrafast voltex core dynamics investigated by finite-element
micromagnetic simulations**

by S. Gliga (2010), vi, 144 pages

ISBN: 978-3-89336-660-6

**80. Herstellung und Charakterisierung von keramik- und metallgestützten
Membranschichten für die CO₂-Abtrennung in fossilen Kraftwerken**

von F. Hauler (2010), XVIII, 178 Seiten

ISBN: 978-3-89336-662-0

**81. Experiments and numerical studies on transport of sulfadiazine
in soil columns**

by M. Unold (2010), xvi, 115 pages

ISBN: 978-3-89336-663-7

**82. Prompt-Gamma-Neutronen-Aktivierungs-Analyse zur zerstörungsfreien
Charakterisierung radioaktiver Abfälle**

von J.P.H. Kettler (2010), iv, 205 Seiten

ISBN: 978-3-89336-665-1

**83. Transportparameter dünner, geträgerter Kathodenschichten der
oxidkeramischen Brennstoffzelle**

von C. Wedershoven (2010), vi, 137 Seiten

ISBN: 978-3-89336-666-8

Kurzzusammenfassung

Brennstoffzellensysteme mit oxidkeramischer Brennstoffzelle (SOFC) eignen sich besonders für hocheffiziente und emissionsarme Energiebereitstellung. Die Modellierung von Brennstoffzellenstacks stellt hierbei ein wichtiges Instrument bei der Auslegung von solchen Systemen dar. Dieses Buch befasst sich mit der experimentellen Bestimmung von Transportparametern der Kathodenschichten einer SOFC. Diese Transportparameter stellen die Grundlage für belastbare Transportberechnungen in den Modellierungen dar. Die Transportparameter werden in dieser Arbeit an Kathodenschichten bestimmt, die Teil des fertigen Schichtverbundes einer anodengestützten SOFC sind.

Autor

Christian Wedershoven hat an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Universität Aachen Physik studiert. Er beschäftigte sich am Institut für Energieforschung – Brennstoffzellen (IEF-3) im Forschungszentrum Jülich im Rahmen seiner Doktorarbeit mit der experimentellen Bestimmung der Transportparameter von Kathodenschichten der SOFC. Der Inhalt dieses Buches wurde 2009 von der RWTH Aachen als Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Physik genehmigt.

Institut

Die Forschungsaufgaben des Instituts für Energieforschung – Brennstoffzellen (IEF-3) sind auf die Realisierung von Hoch- und Niedertemperatur-Brennstoffzellen sowie von entsprechenden Stacks und Systemen für stationäre oder mobile Anwendungen ausgerichtet. Ferner umfassen die verfahrens- und systemtechnischen Entwicklungen die Bereitstellung von Apparaten zur Brenngaserzeugung. Diese Arbeiten werden von physikalisch-chemischen Grundlagenuntersuchungen sowie systematischen Studien der Energieverfahrenstechnik begleitet.